ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
HONOLULU, HAWAII

NOV 21 1956

87. BAND, 5. HEFT
MIT 34 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. OKTOBER 1956)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1956

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

87. Band / 5. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Abel, E. Notiz zur chemischen Reaktionskinetik. (Kurze Mitt.) 669

Brandstätter, M., und **H. Wachter.** Mikro-Thermoanalyse isomorpher Dreistoffsysteme 595

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Mikro-Thermoanalyse isomorpher Dreistoffsysteme

Von

M. Brandstätter und **H. Wachter**

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 15 Abbildungen

(Eingelangt am 16. Mai 1956)

Es wurden drei Typen von ternären Systemen isomorpher organischer Stoffe mikrothermoanalytisch untersucht.

A. System Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methylpropylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Die drei binären Systeme sind lückenlos mischbar nach Typus I Roozeboom. Alle Schnitte durch das Konzentrationsdreieck führen zu quasibinären Systemen, die nach Typus I Roozeboom isomorph sind.

B. System Azobenzol : Tolan : Stilben.

Die drei binären Systeme sind lückenlos mischbar.
Azobenzol : Tolan: Mischkristalle, Typus III Roozeboom.
Azobenzol : Stilben: Mischkristalle, Typus I Roozeboom.
Tolan : Stilben: Mischkristalle, Typus I Roozeboom.

Im ternären System tritt ebenfalls lückenlose Mischbarkeit auf. Die an sich schon flach verlaufende Kurve nach Typus III Roozeboom zwischen Azobenzol und Tolan geht bei etwa 40% Zusatz von Stilben im quasibinären System in Typus I über. Schnitte durch das Konzentrationsdreieck, die parallel zu den Systemen Azobenzol: Stilben und Tolan : Stilben geführt werden, zeigen das Verhalten quasibinärer Systeme nach Typus I Roozeboom.

C. System Bromcampher : Campher : Borneol.

Die Angaben in der Literatur, wonach die drei Stoffe miteinander lückenlos mischbar sind, konnten nicht bestätigt werden. Vielmehr liegt in den beiden binären Systemen Bromcampher : Campher und Bromcampher : Borneol isodimorphe Mischkristallbildung vor, die auch im ternären System zur Ausbildung einer Mischungslücke führt.

Die binären Systeme:
Bromcampher : Campher: Eutektikum 18% Campher, 64°.
Bromcampher : Borneol: Eutektikum 14% Borneol, 64°.
Campher : Borneol: Mischkristalle, Typus I Roozeboom.

Während in der Literatur eine große Anzahl von Zweistoffsystemen isomorpher organischer Verbindungen existiert, war es bei der Abfassung des Kapitels „Schmelzgleichgewichte in organischen Systemen" für das Tabellenwerk von *Landolt-Börnstein*[1] im Jahre 1955 nicht möglich, ein Dreistoffsystem organischer Stoffe aufzufinden, dessen Isomorphiebeziehungen richtig erfaßt waren[2]. Die im Schrifttum aufscheinenden Dreistoffsysteme waren nach der früher üblichen Arbeitsweise ohne Berücksichtigung der kristallmorphologischen Verhältnisse allein durch Bestimmung von Schmelz- bzw. Erstarrungspunkten ermittelt worden. Eine Überprüfung der entsprechenden binären Systeme nach der von *A. Kofler*[3] begründeten Mikrothermoanalyse ergab, daß jeweils zwei der drei Zweistoffsysteme, die einem Dreistoffsystem zugrunde liegen, eine früher nicht erkannte Isodimorphie aufwiesen. Um die dadurch entstandene Lücke in der Literatur über organische Dreistoffsysteme zu schließen, haben wir begonnen, verschiedene Typen von ternären Systemen zu bearbeiten. Von den hier vorliegenden drei Systemen sind zwei mit lückenloser Mischkristallbildung und ein System mit Mischungslücke. Bei letzterem handelt es sich um die Neuaufnahme eines bereits bekannten, aber als lückenlos mischbar beschriebenen Systems.

Unsere Untersuchungen führten uns zu einigen zweckmäßig erscheinenden Änderungen sowohl bezüglich der bisher üblichen graphischen Darstellung ternärer Systeme, als auch bezüglich der Herstellung der Mischungen, über die einleitend berichtet werden soll.

Um ein möglichst vollständiges und übersichtliches Bild des Dreistoffsystems zu erhalten, arbeiteten wir mit *Schnittserien* durch das Konzentrationsdreieck. Eine Schnittserie besteht aus einer Reihe von Schnitten, die jeweils parallel zu einer Seite des Konzentrationsdreiecks geführt werden. Jeder Einzelschnitt stellt ein quasibinäres System dar.

Zur graphischen Darstellung der Schnittserien verwenden wir rechtwinklige Koordinaten (Abb. 1). Für die dritte Komponente muß ein Hilfsmaßstab angelegt werden, der den ursprünglichen Maßstab halbiert. Wird dieser Hilfsmaßstab gleich 100 gesetzt, so kann der Gehalt der dritten Komponente für jeden Schnitt der Serie direkt in Gewichtsprozent abgelesen werden. P sei eine ternäre Mischung, deren Zusammensetzung aus der Abbildung ermittelt werden soll. Um den Gehalt der Mischung P

[1] *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. II/3. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.
[2] *A. Kofler*, private Mitteilung.
[3] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 201 (1940).

an C zu finden, folgt man dem Schnitt bis zu seinem Beginn und legt die Parallele zur Ordinate. Am Hilfsmaßstab wird direkt der Prozentgehalt an C abgelesen (c). Um den Prozentgehalt a und b der beiden Komponenten A und B zu ermitteln, wird durch P die Ordinate gelegt und am Hauptmaßstab abgelesen.

$$a = a' - c/2,$$

$$b = b' - c/2.$$

Die Darstellung von Schnittserien ermöglicht die Kontrolle jedes einzelnen Schnittes und jedes Punktes in dem System.

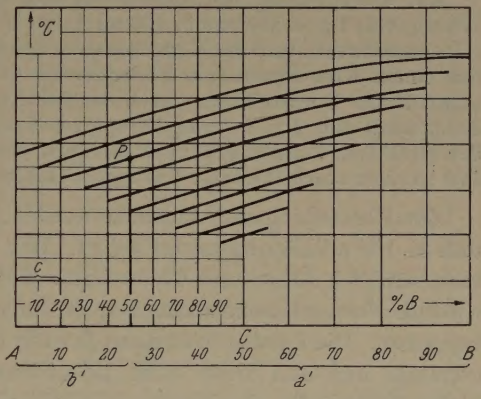


Abb. 1. Schnittserie

Arbeitsmethode: Nach der üblichen Arbeitsweise werden Mischungen von Dreistoffsystemen durch präzise Einwaage der Komponenten und darauffolgendes Verreiben in der Reibschale hergestellt. Da für eine Mischung 3 Wägungen notwendig sind und zur Aufnahme eines Dreistoffsystems etwa 50 Mischungen benötigt werden, müssen 150 Wägungen ausgeführt werden. Eine so große Anzahl von Wägungen erfordert einen erheblichen Aufwand an Zeit und Mühe. Eine wesentlich raschere Methode zur Herstellung der notwendigen Gemische für ein Dreistoffsystem ist die volumetrische Gewichtsbestimmung, die es zudem erlaubt, mit sehr geringen Substanzmengen zu arbeiten. Dabei wird die Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in eine Mikrobürette überführt. Als geeignet ist ein Lösungsmittel dann zu betrachten, wenn es mit der gelösten Substanz nicht reagiert und sich leicht wieder von ihr abtrennen läßt. Das setzt einen relativ hohen Dampfdruck voraus, der sich anderseits für die Konstanthaltung der Konzentration hinderlich auswirkt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird die Lösung in ein geschlossenes System Vorratsflasche-Bürette gebracht. Die Verschlüsse müssen dabei mit einem fettfreien Schmiermittel geschmiert werden. *Harrington* und *Starr*[4] geben ein ätherunlösliches Schmiermittel an, das sehr gut für diesen Zweck zu verwenden ist. Um die Flüchtigkeit des Lösungsmittels weiter herabzusetzen, wird die Vorratsflasche durch ein Wasserbad dauernd gekühlt.

Bei einem Dreistoffsystem werden drei gleichartige Büretten verwendet und so kann mit drei genauen Normalwägungen auf rasche Weise

[4] *B. L. Harrington* und *M. P. Starr*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 14, 62 (1942).

jede gewünschte Anzahl von Mischungen hergestellt werden. Die Vorratsflasche kann von der Bürette jederzeit entfernt und zu etwaigen späteren Bestimmungen gut verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Zur Überprüfung der volumetrischen Gewichtsbestimmung wurde eine Lösung von 1 g Azobenzol in 100 ml Äther in das System Vorratsflasche—Bürette eingebracht und die Konzentration der Lösung in gewissen Zeitabständen mit einem *Klett-Summerson*-Photoelectric Colorimeter geprüft. Während bei ungekühlter Vorratsflasche nach 10 Stdn. eine Konzentrationszunahme des Azobenzols um 1% festgestellt werden konnte, blieb die Konzentration in der gekühlten Flasche praktisch unverändert (letzte Ablesung nach 35 Stdn.). Für weniger stark flüchtige Lösungsmittel ist eine Kühlung nicht erforderlich.

Zur Herstellung der Gemische werden je 2 g der Substanz eingewogen und in 100 ml Lösungsmittel gelöst. Wir verwendeten als Lösungsmittel hauptsächlich Äther und Chloroform. Sofort nach Lösung der Substanz wird die Vorratsflasche an die Bürette angeschlossen und mit der Kühlung begonnen. Die Lösung wird dann je nach Gebrauch in die Bürette hinaufgepumpt und von dieser wird die gewünschte Menge in bereitstehende kleine Reibschalen abgelassen. Es erwies sich als zweckmäßig, eine größere Anzahl von Gemischen gleichzeitig herzustellen und alle Schalen zuerst mit derselben Lösung zu beschicken. Dadurch kann bis zum Einlassen der zweiten bzw. dritten Lösung schon ein Teil des Lösungsmittels verdunsten und man erhält kleinere Flüssigkeitsmengen. Nun läßt man das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur vollkommen verdunsten und hat dann in der Reibschale die drei Komponenten in der gewünschten Menge. Die Substanzen kristallisieren hauptsächlich an der Wand der Reibschale aus. Man löst sie mit etwa 1 ml Lösungsmittel von der Wand ab und verreibt sie nun sofort solange, bis das Gemisch vollkommen homogen und das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist.

Die Bestimmung der Punkte der Liquidus- und Soliduskurven erfolgte nach den Methoden von *L.* und *A. Kofler*[5]. Die Bestimmung der Schmelzpunkte flüchtiger Substanzen wurde im Kapillarröhrchen nach Art der von *Kofler* und *Brandstätter* ausgearbeiteten Molekulargewichtsbestimmung[6] durchgeführt.

A. Ternäres System Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyl-n-propylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon

Für dieses System wurde ein Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (*C*), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen Schmp. von 94° zeigte, ein aus Äthylalkohol umkristallisier-

[5] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954.

[6] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 20 (1947); **34**, 364 (1949).

Tabelle 1

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	
	0% *A*	10% *A*	20% *A*	30% *A*	40% *A*	50% *A*	60% *A*	70% *A*	80% *A*	90% *A*	100% *A*
$b_0 \rightarrow$ 0% *B*	94°	98°	101°	104°	106°	109°	110,5°	112°	113°	115°	117°
$b_1 \rightarrow$ 10% *B*	99°	102°	105,3°	108,7°	112°	114,4°	116,2°	118,7°	120,2°	122°	
$b_2 \rightarrow$ 20% *B*	104°	108,8°	112,6°	115,5°	118,8°	121,5°	124,2°	125,3°	126°		
$b_3 \rightarrow$ 30% *B*	110°	113,8°	117,3°	121,3°	124,2°	126,3°	128,2°	129°			
$b_4 \rightarrow$ 40% *B*	116°	120,2°	123,6°	126,3°	129°	131,2°	132°				
$b_5 \rightarrow$ 50% *B*	122°	125,8°	128,2°	131,6°	133,2°	134°					
$b_6 \rightarrow$ 60% *B*	127°	131,5°	133°	135°	136°						
$b_7 \rightarrow$ 70% *B*	131°	134,8°	137,2°	138°							
$b_8 \rightarrow$ 80% *B*	136°	139,3°	140°								
$b_9 \rightarrow$ 90% *B*	140°	142°									
100% *B*	144°										

tes Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (*A*) mit einem Schmp. von 117° und ein aus Äthylalkohol gereinigtes Methyl-n-propylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (*B*) mit einem Schmp. von 144° verwendet. Die Hydrazone wurden nach der Vorschrift von *C. F. H. Allen*[7] her-

[7] *C. F. H. Allen*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2957 (1930).

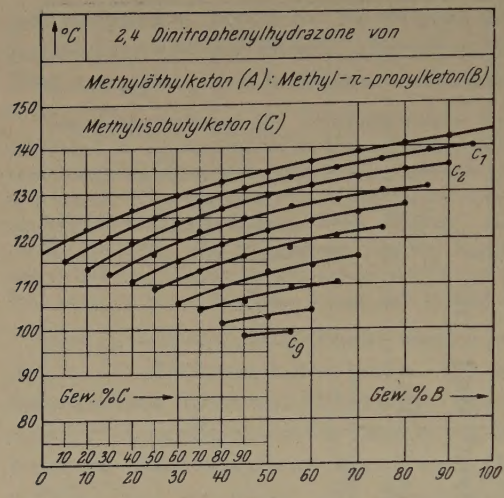


Abb. 2. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem *A : B*

gestellt. Die zu diesem Dreistoffsystem gehörenden Zweistoffsysteme *C—A*, *C—B* und *A—B* wurden bereits mikro-thermoanalytisch untersucht[8]. Bei allen drei Systemen wurde lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom gefunden. Die Kristallisationsverhältnisse am Dreistoffsystem wurden untersucht, indem eine Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet wurde. Die Meßergebnisse für die Liquiduspunkte sind in Ta-

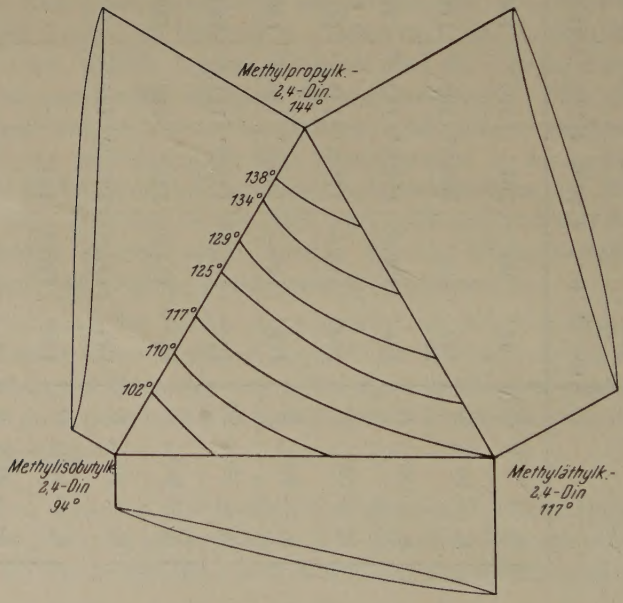


Abb. 3. Konzentrationsdreieck der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Methylisobutylketon, Methyläthylketon und Methyl-n-propylketon

belle 1 übersichtlich dargestellt. Die Schnittserie in Abb. 2 beginnt mit dem Schnitt c_9 und endigt mit dem Schnitt c_0, der das Zweistoffsystem

[8] *M. Brandstätter*, Mikrochem. **32**, 33 (1944).

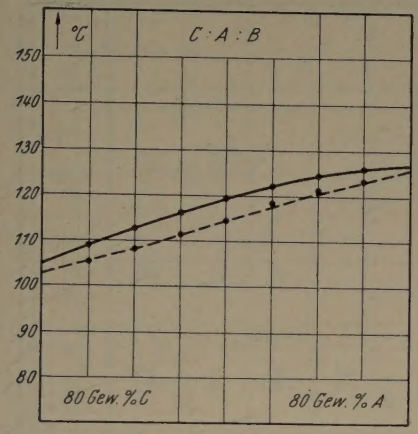


Abb. 4

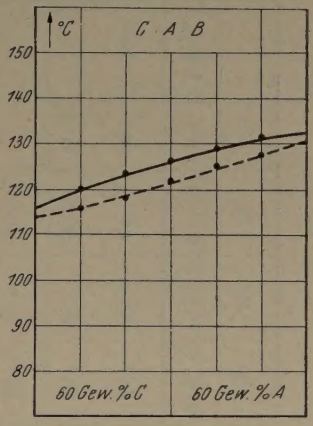


Abb. 5

Abb. 4, 5 und 6. Quasibinäre Systeme von Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon und Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon

A—B darstellt. Die in diesem Fall, vom Schnitt c_0 aus betrachtet, um 10% je Schnitt steigende dritte Komponente ist C. Alle Schnitte der Serie c_1 bis c_9 verhalten sich wie ihr Grundschnitt c_0, sie zeigen lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom. Bei zunehmendem Gehalt an C sinken die Temperaturen der Liquidus- und Soliduspunkte in den quasibinären Systemen c_1 bis c_9.

Abb. 3 zeigt das Konzentrationsdreieck mit eingezeichneten Isothermen. Zur Festlegung der Solidusfläche des Dreistoffsystems C—A—B wurden die Soliduspunkte der quasibinären Systeme b_2, b_4 und b_6 bestimmt.

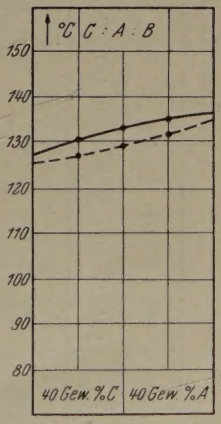


Abb. 6

Gew.-% A	0	10	20	30	40	50	60	70	80
b_2 20% B	102°	105°	108°	111°	114°	118°	121°	123°	125°
b_4 40% B	114°	116°	118°	122°	125°	127°	130°		
b_6 60% B	125°	127°	129°	132°	134°				

Die Abb. 4, 5 und 6 bringen die graphische Darstellung der Schnitte b_2, b_4, b_6 mit Soliduskurven.

B. Ternäres System Azobenzol: Tolan: Stilben

Für dieses System wurde Azobenzol puriss. Merck mit einem Schmp. von 68°, ein von der Fa. Schuchardt hergestelltes Stilben krist. reinst

Tabelle 2

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	
	0% Tolan	10% T	20% T	30% T	40% T	50% T	60% T	70% T	80% T	90% T	100% T
b_0 → 0% Stilben	68°	66°	64°	61°	58°	55,5°	55°	55,5°	57°	59°	60°
b_1 → 10% St	76,5°	73,4°	72,1°	70,5°	69°	69°	69°	69°	69,9°	70,5°	
b_2 → 20% St	84°	82,1°	81,3°	80°	80°	80°	80°	80°	80°		
b_3 → 30% St	91°	89,8°	88°	88°	88°	88°	88°	88°			
b_4 → 40% St	97°	95,8°	95°	95°	95°	95°	95°				
b_5 → 50% St	102°	102,1°	101,7°	102°	101,5°	101°					
b_6 → 60% St	107°	107,7°	107,7°	107,7°	107°						
b_7 → 70% St	112°	112,7°	112,7°	112°							
b_1 → 80% St	116°	116,7°	116°								
b_9 → 90% St	120°	120,5°									
100% St	124°										

mit einem Schmp. von 124° und ein von den Rütgerswerken hergestelltes Tolan mit einem Schmp. von 60° verwendet.

Aus den hauptsächlich auf *Boeris*[9] zurückgehenden und bei *Groth*[10] zusammengefaßten kristallographischen Untersuchungen geht hervor,

[9] *G. Boeris*, Atti Soc. Ital. Sci. Nat. Milano **39**, 120 (1900).

[10] *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. V, S. 60, 193, 192. Leipzig: W. Engelmann. 1910.

Tabelle 3

	0% Tolan	10% T	20% T	30% T	40% T	50% T	60% T	70% T	80% T	90% T	100% T
0% Stilben	—	63	60	58	56	55	55	55	55,5	57	—
10% Stilben	71	68	65	63	61	60	60	61	62	64	
20% Stilben	76	72	68	—	65	65	66	68	69		
30% Stilben	80	75	73	70	71	71	73	75			
40% Stilben	85	82	80	79	79	80	81				
50% Stilben	90	87	87	87	87	88					
60% Stilben	96	94	94	94	94						
70% Stilben	102	100	100	100							
80% Stilben	108	106	107								
90% Stilben	115	115									
100% Stilben	—										

daß Azobenzol, Tolan und Stilben monoklin prismatisch kristallisieren. Bei Azobenzol und Tolan konnten in der Literatur keine Angaben über etwaigen Polymorphismus gefunden werden. Lediglich Stilben wird als dimorph bezeichnet[11], kristallographisch erfaßt wurde diese zweite instabile Form jedoch noch nicht. Sie blieb für die hier vorliegenden Untersuchungen ohne Bedeutung.

Die zu diesem Dreistoffsystem gehörenden Zweistoffsysteme Azobenzol : Stilben, Azobenzol : Tolan und Tolan : Stilben wurden bereits untersucht[11, 12]. Die beiden ersten Systeme wurden als lückenlos mischbar nach Typus I Roozeboom angegeben. Azobenzol und Tolan bilden eine lückenlose Mischkristallreihe (Typus III Roozeboom) mit flachem Kurvenverlauf. Das Minimum wurde bei 55° und 35% Azobenzol angenommen.

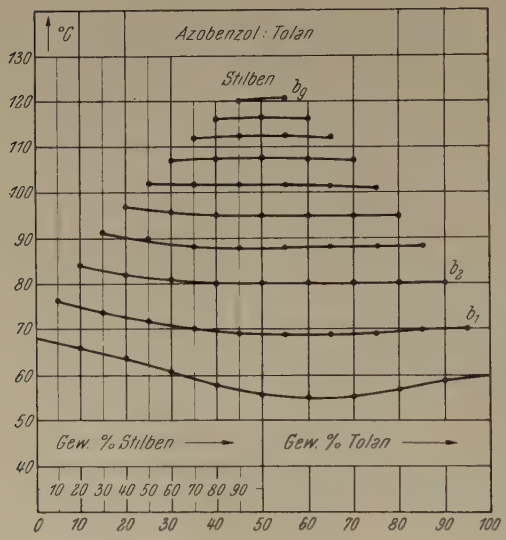


Abb. 7. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem Azobenzol : Tolan

Die Kristallisationsverhältnisse am System Azobenzol : Tolan : Stilben wurden auf ähnliche Weise wie am vorhergehenden Dreistoffsystem untersucht. Es wurde eine Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

Die Schnittserie in Abb. 7 beginnt mit dem Schnitt b_0 und endet mit dem Schnitt b_9. Der Schnitt b_0 stellt das Zweistoffsystem Azobenzol : Tolan dar. Alle Schnitte der Serie b_1 bis b_9 liegen parallel zu dem Zweistoffsystem Azobenzol : Tolan. Die quasibinären Systeme b_1 bis b_3 verhalten sich wie ihr Grundschnitt b_0, das heißt, sie zeigen lückenlose Mischbarkeit nach Typus III Roozeboom. Infolge der zunehmenden Verflachung der Minima bei steigender Konzentration von Stilben konnte die Lage der Minima der Schnitte b_1, b_2 und b_3 nicht mehr genau fixiert werden. Lediglich in Kontaktpräparaten mit Mischungen war

[11] *A. Kofler* und *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 341 (1942).

[12] *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 137 (1947).

es möglich, die Zugehörigkeit zu Typus III Roozeboom zu erkennen. Die quasibinären Schnitte b_4 bis b_9 bilden lückenlose Mischkristallreihen nach Typus I. Die übrigen Schnittserien zeigen lückenlose Mischkristallbildung nach Typus I Roozeboom.

In Abb. 8 ist der Verlauf der Isothermen im Konzentrationsdreieck aufgezeigt. Zur Festlegung der Solidusfläche im System Azobenzol : Tolan : Stilben wurden die Soliduspunkte der quasibinären Systeme b_1 bis b_9 bestimmt (Tabelle 3).

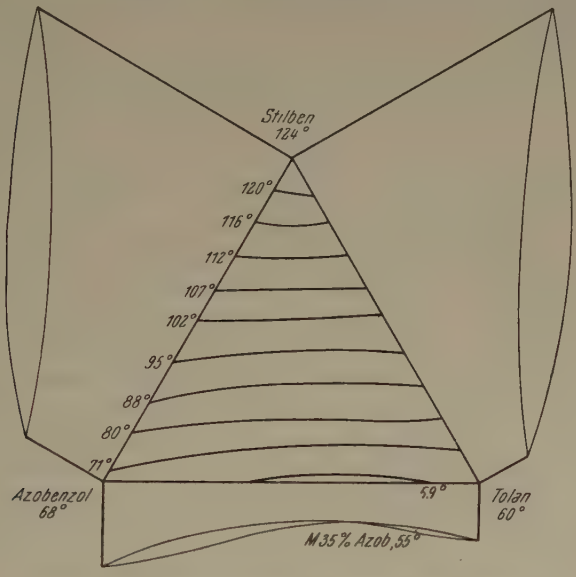


Abb. 8. Konzentrationsdreieck Azobenzol : Tolan : Stilben

C. Ternäres System Bromcampher : Campher : Borneol

Dieses System wurde von *K. Hrynakowski* und Mitarbeitern[13] unter der Voraussetzung lückenloser Mischkristallbildung der drei Partner bearbeitet. Da dies jedoch nicht zutrifft, nahmen wir eine Neubearbeitung vor.

Das Stoffpaar Campher : Borneol war bereits mikro-thermoanalytisch untersucht (Typus I Roozeboom)[14], so daß an Zweistoffsystemen noch die Paare Campher : Bromcampher und Bromcampher : Borneol aufzunehmen waren.

[13] *K. Hrynakowski, H. Staszewski* und *M. Szmyt*, Z. physik. Chem., Abt. A **177**, 95 (1936).

[14] *M. Brandstätter* und *H. Frischmann*, Scient. Pharmaceut. **21**, 264 (1953).

a) Binäres System Campher : Bromcampher

Es wurde racem. Campher vom Schmp. 178°, der über sein Semicarbazon gereinigt worden war, sowie ein von der Fa. Merck bezogener α-Br-d-Campher, DAB-Ware, mit einem Schmp. von 76° verwendet.

Nach Untersuchungen von *Wallerant*[15] kristallisiert Campher aus seiner Schmelze in vier Modifikationen, einer kubischen und drei rhomboedrischen Formen, deren Existenz an bestimmte Temperaturbereiche gebunden ist.

Bei den Untersuchungen am Heizmikroskop wurden nur die ersten drei von *Wallerant* angegebenen Modifikationen beobachtet[14]. Form II, die als raumtemperaturstabile Form anzusprechen ist und die auch in dem aus Lösungsmitteln oder durch Sublimation gewonnenen Campher vorliegt, steht zur Hochtemperaturform (I) im Verhältnis der Enantiotropie. Ihre Umwandlung in diese ist zwischen gekreuzten Polarisationselementen am Verlust der Doppelbrechung zu erkennen, der Umwandlungspunkt liegt bei 102,5°. Form II tritt immer dann auf, wenn die Schmelze rasch abgekühlt wird. Bei vorsichtigem langsamem Abkühlen kann auch mitunter die dritte Form des Camphers mit einem tieferliegenden Up. (97 bis 98°) erhalten werden. Sie verhält sich ebenfalls gegen die kubische Hochtemperaturform enantiotrop. Gegenüber Form II verhält sich diese selten auftretende Modifikation III monotrop instabil.

α-Br-d-Campher kristallisiert monoklin sphenoidisch[16]. *Hrynakowski*, der das System Bromcampher : Campher im Jahre 1936 bearbeitete[13], machte keine Angaben über einen eventuellen Polymorphismus des Bromcamphers. *Padoa*[17] gibt eine instabile Modifikation mit einem Schmp. von etwa 45° an.

Bei den Untersuchungen des Reinpräparates am Heizmikroskop trat die instabile Form nicht auf. An den Zweistoffsystemen Bromcampher : Campher und Bromcampher : Borneol ließen sich jedoch die Schmelzkurven von Campher ausgehend weit in den instabilen Bereich des Bromcamphers verfolgen (Abb. 9, 10). Die Verlängerung der Kurvenäste ergibt für die instabile Form einen Schmp. von $\sim 45°$, so daß die Angaben von *Padoa* auch durch die Untersuchungen am Heizmikroskop gesichert erscheinen. Untersuchungen am Kontaktpräparat zeigen eindeutig, daß zwischen Campher und Bromcampher eine Mischungslücke besteht. In der Mischzone tritt ein Streifen von optisch isotropen Kristallen auf, während Bromcampher und Campher anisotrop kristallisieren. Der reine Campher wandelt sich bei einer Temperatur von 102,5° um, die Mischkristalle mit Bromcampher machen dagegen diese spontane

[15] *F. Wallerant*, C. r. acad. sci., Paris **158**, 597 (1914).

[16] *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. III, S. 688. Leipzig: Verlag W. Engelmann. 1910.

[17] *M. Padoa*, Atti Acad. Lincei V, **13**, I, 723 (1904).

Umwandlung nicht mit. Erst nach längerem Liegen bei Zimmertemperatur tritt auch in der Mischzone teilweise Umwandlung ein. Beim Erwärmen zeigt sich im Kontaktpräparat bei 64° das Auftreten eines eutektischen Streifens zwischen den doppelbrechenden Mischkristallen des stabilen Bromcamphers und den einfach brechenden der Hochtemperaturform des Camphers, die mit der instabilen Form des Bromcamphers isomorph ist.

Die Meßergebnisse für das System *Bromcampher: Campher*, die in höheren Temperaturbereichen durch Bestimmungen im zugeschmolzenen Röhrchen gewonnen wurden, sind nachstehend angeführt.

Gew.-% Campher	0	1	5	10	14	15	17	18	20
Soliduspunkt	—	73,7°	64°	63,8°	—	—	—	64°	64°
Liquiduspunkt...	76°	75,5°	73,7°	71,2°	68°	67°	65,7°	64°	66°
Modifikation II..	—	—	—	—	56,7°	58,6°	60,9°	—	—

Gew.-% Campher	30	40	50	60	70	80	90	100
Soliduspunkt	64°	77,5°	86,5°	101°	117°	135°	154°	—
Liquiduspunkt...	81,7°	99,8°	117°	129,8°	143,7°	155,5°	168,4°	178°

Es liegt Isodimorphie (Typus V Roozeboom) vor, mit einem eutektischen Punkt bei 64° und 18% Campher (Abb. 9). Die Punkte des stabilen Kurvenanteiles auf der Bromcampherseite wurden an rasch erstarrten Kristallfilmpräparaten der Gemische bestimmt. Zur Bestimmung der Punkte des instabilen Kurvenanteiles wurden die Kristallfilmpräparate der betreffenden Gemische zuerst durchgeschmolzen und dann auf dem Heizmikroskop langsam abgekühlt. Dabei kristallisierte die instabile Modifikation in Form von nicht doppelbrechenden kleinen Sternchen, der Kristallform des kubischen Camphers aus. Es durfte jedoch die Schmelze nicht zu tief unterkühlt werden, da sonst die instabile Form durch Kristallisationskeime der stabilen Modifikation des Bromcamphers umgewandelt wurde.

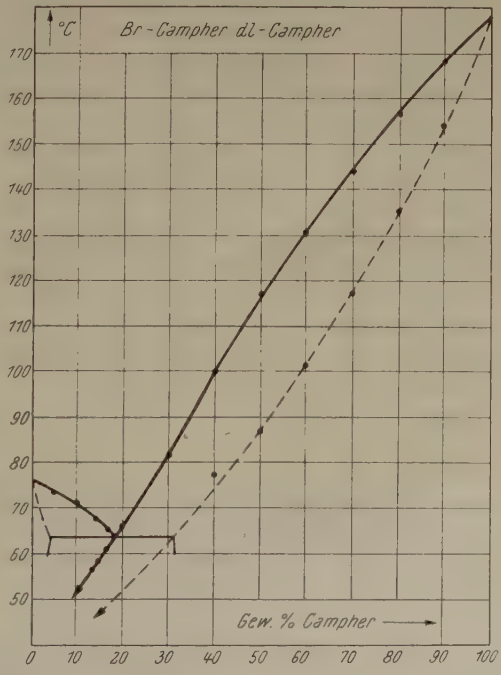


Abb. 9. Binäres System Bromcampher: Campher

b) Binäres System Bromcampher : Borneol

Für diese Untersuchungen wurde der bereits beschriebene α-Brom-d-campher sowie ein durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigtes d-Borneol der Fa. Schuchardt vom Schmp. 205° verwendet.

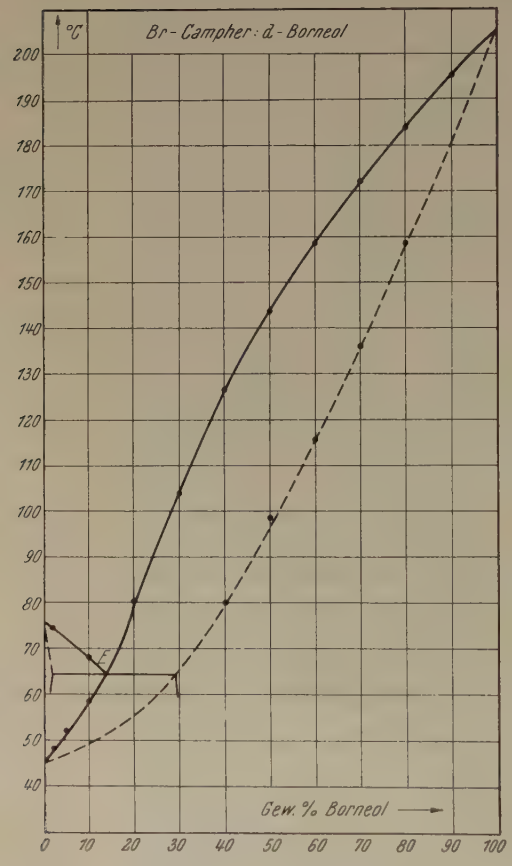


Abb. 10.
Binäres System Bromcampher : Borneol

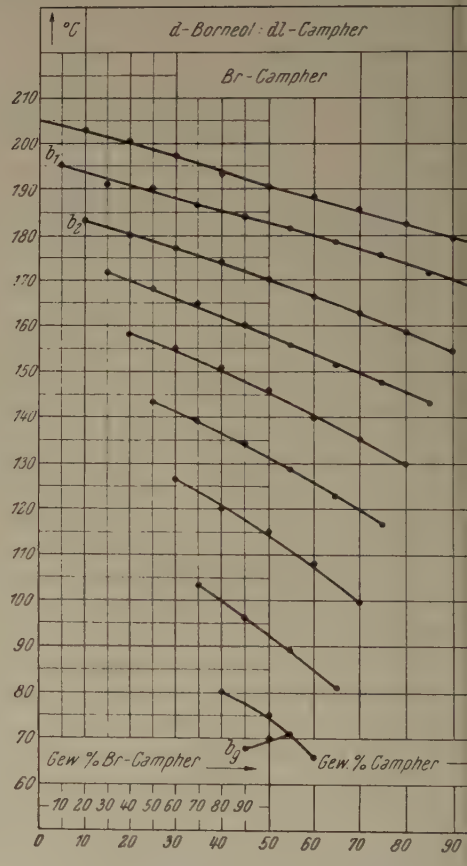


Abb. 11. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem Borneol : Campher

Borneol kristallisiert nach den bei *Groth* zusammengefaßten Angaben monoklin prismatisch[18]. Dipolmessungen von Borneolkristallen[19] zeigten ebenfalls wie bei Campher eine Umwandlung des Kristallgitters. *White*[20]

[18] *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. II, S. 673. Leipzig: Verlag W. Engelmann. 1910.
[19] *W. A. Yager* und *S. O. Morgan*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2071 (1935).
[20] *A. H. White* und *W. S. Bishop*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 8 (1940).

fand auf Grund von Messungen der Dielektrizitätskonstanten den Umwandlungspunkt von l-Borneol bei 71 bis 75°. Untersuchungen am Heizmikroskop[14] ergaben den Umwandlungspunkt von d-Borneol bei 72 bis 75°.

Gew.-% Borneol .	0	2	5	10	13	14	16	20
Soliduspunkt	—	64°	64°	64°	64°	64°	64°	64°
Liquiduspunkt ...	76°	74,5°	72°	68,2°	65,7°	64°	69,7°	80,4°
Modifikation II ..	—	48°	52°	58,5°	63,7°	64°	—	—

Gew.-% Borneol .	30	40	50	60	70	80	90	100
Soliduspunkt	64°	80°	97°	115°	136°	158°	—	—
Liquiduspunkt ...	103,8°	126,7°	143,7°	158,3°	172°	183,4°	195°	205°

Die Punkte der stabilen und instabilen Kurvenanteile wurden auf dieselbe Weise wie beim System mit Campher bestimmt. Der Kurvenast von der kubischen Hochtemperaturform des Borneols ausgehend, ließ sich wiederum weit in das instabile Gebiet des Bromcamphers verfolgen. Ebenso wie bei dem System Bromcampher : Campher ergibt sich auch für Bromcampher : Borneol beschränkte Mischbarkeit auf Grund von Isodimorphie (Typus V Roozeboom). Der eutektische Punkt liegt bei 14% Borneol und 64° (Abb. 10). Sowohl in dem System mit Campher als auch in dem mit Borneol nehmen nur die Hochtemperaturformen dieser Stoffe an der Bildung der Schmelzkurven teil. Die Umwandlungspunkte sinken mit steigender Konzentration an Bromcampher ab, ihre Bestimmung auf optischem Wege wurde bei höheren Konzentrationen unmöglich, da insbesondere Borneol von vornherein schon äußerst schwach doppelbrechend ist.

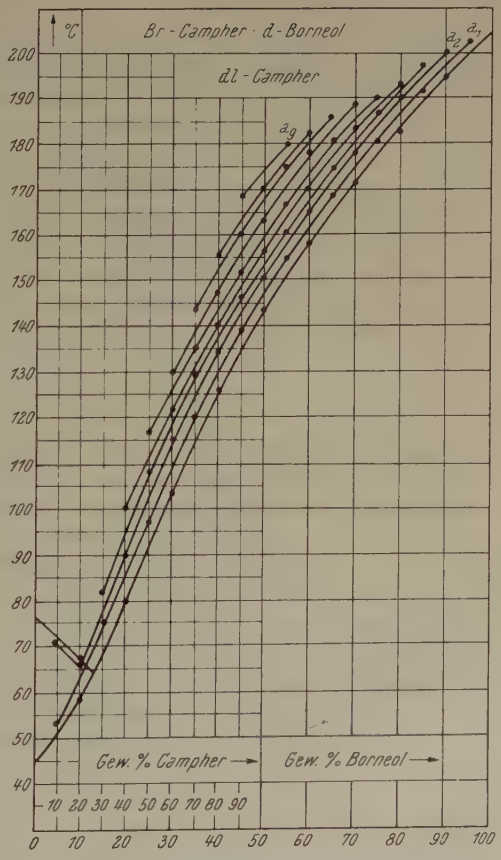


Abb. 12. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem Bromcampher : Borneol

Tabelle 4

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	
	0% Camp.	10% C	20% C	30% C	40% C	50% C	60% C	70% C	80% C	90% C	100% C
$b_0 \rightarrow$ 0% Br-C.	205°	203,5°	200,8°	197,3°	193,2°	190,5°	188,4°	185,9°	182,7°	179,5°	178°
$b_1 \rightarrow$ 10% Br-C.	195°	191,7°	190,4°	186,8°	184,2°	181,6°	179°	175,9°	171,3°	168,4°	
$b_2 \rightarrow$ 20% Br-C.	183,4°	180,8°	177,9°	174,7°	170°	167°	162,5°	158,6°	155,5°		
$b_3 \rightarrow$ 30% Br-C.	172°	168,3°	165°	160,5°	156,2°	151,4°	148°	143,7°			
$b_4 \rightarrow$ 40% Br-C.	158,3°	155,5°	151,2°	146,5°	140°	135,5°	129,8°				
$b_5 \rightarrow$ 50% Br-C.	143,7°	139,5°	134,2°	129,5°	122,5°	117°					
$b_6 \rightarrow$ 60% Br-C.	126,7°	120,8°	115,7°	108,8°	99,8°						
$b_7 \rightarrow$ 70% Br-C.	103,8°	97°	89,8°	81,7°							
$b_8 \rightarrow$ 80% Br-C.	80,4°	76,1°	66°								
$b_9 \rightarrow$ 90% Br-C.	68,2°	71,2°									
100% Br-C.	76°										

Die Kristallisationsverhältnisse des *Dreistoffsystems* Bromcampher : Campher : Borneol wurden auf ähnliche Weise wie bei den vorher beschriebenen Dreistoffsystemen untersucht, es wurden die Diagramme einer Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet, deren Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Die quasibinären Systeme der Schnittserie b_1 bis b_9 (Abb. 11) verhalten sich

bis b_8 wie das Zweistoffsystem Borneol : Campher, das als Grundschnitt b_0 fungiert. Sie zeigen alle wie dieses lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom. Das quasibinäre System b_9 bildet ebenfalls einen Typus I Roozeboom, doch liegt es jenseits der Eutektikumslinie, so daß die Kristalle dem Kristallgittertyp des Bromcamphers entsprechen. Von der Schnitt-

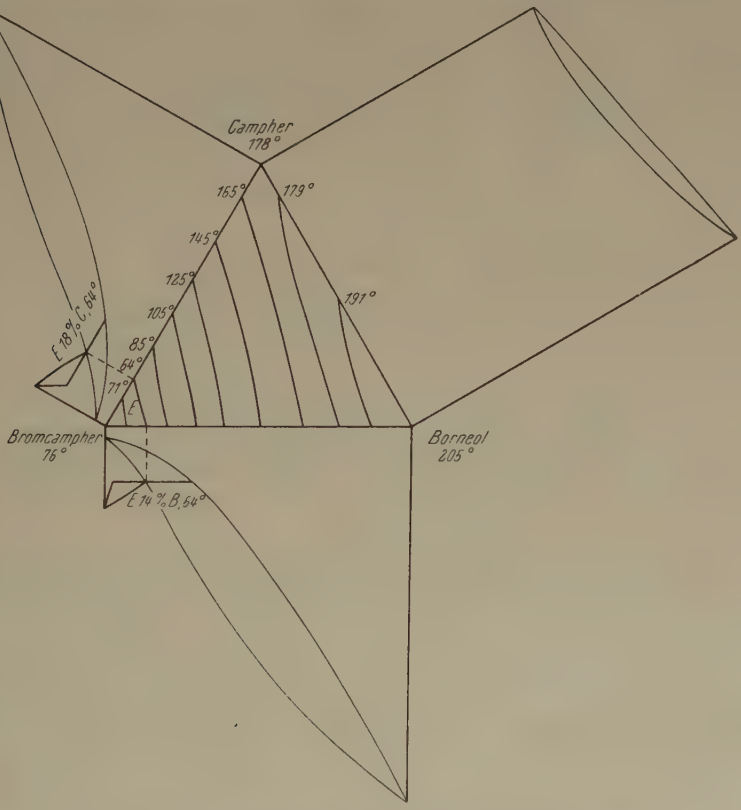


Abb. 13. Konzentrationsdreieck Bromcampher : Campher : Borneol

serie a_1 bis a_9 (Abb. 12), der das Zweistoffsystem Bromcampher : Campher zugrunde liegt (a_0), zeigt Schnitt a_1 wie dieses noch beschränkte Mischbarkeit nach Typus V, während die Schnitte a_2 bis a_9 lückenlose Mischkristallreihen aufweisen. Die Schnitte der Serie c_1 bis c_9 zeigen analoges Verhalten.

Das Konzentrationsdreieck mit den Isothermen ist in Abb. 13 dargestellt.

Zur Festlegung der Solidusfläche für das Dreistoffsystem Bromcampher : Borneol : Campher wurden die Soliduspunkte für die quasi-

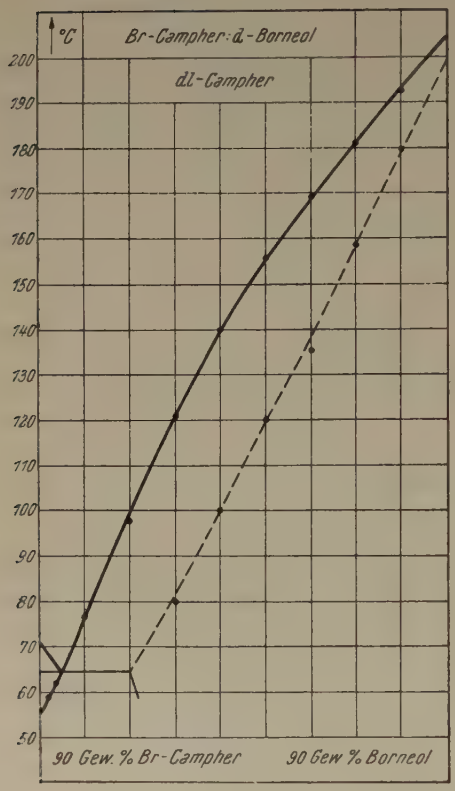


Abb. 14.
Quasibinäres System a_1 Bromcampher : Borneol

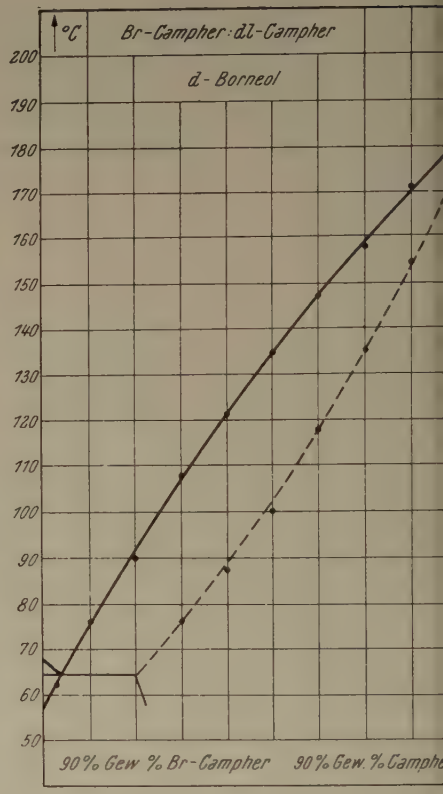


Abb. 15.
Quasibinäres System c_1 Bromcampher : Campher

binären Systeme a_1 und c_1 bestimmt. Der Gehalt an Campher bzw. Borneol beträgt 10%.

Gew.-% Borneol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Gew.-% Br-Campher ..	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Soliduspunkt	64°	64°	64°	80°	100°	120°	135°	158°	180°	198,5°

Gew.-% Campher	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Gew.-% Br-Campher ..	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Soliduspunkt	64°	64°	64°	76°	88°	100°	119°	135°	155°	175,5°

Das Eutektikum im quasibinären System Bromcampher : Borneol liegt bei 5,5% Borneol und 64° (Abb. 14). Das Eutektikum im quasibinären System Bromcampher : Campher liegt bei 4% Campher und 64° (Abb. 15).

Von den Größen der chemischen Kinetik

Von

A. Skrabal[1]

(Eingelangt am 18. Juli 1956)

An Hand der denkbar einfachsten chemischen Reaktion $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$ wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten (Gk) k_1 und k_2 sowie ihr Quotient, also die Gleichgewichtskonstante (Glk) $K = k_1/k_2$, *keine* Eigenexistenz besitzen. Sie werden erst dann physikalisch *wirklich* und sinnvoll, wenn sie mit ihren *Stoffgrößen* gepaart sind, in $k_1 A$ und $k_2 B$ zu Geschwindigkeiten, in $KA = B$ zum Gleichgewichte.

1. In den Beziehungen und Gleichungen der chemischen Kinetik, auch homogener, verdünnter und isothermer Systeme, treten *zwei* Arten von Größen auf: „*Stoffgrößen*" und „*Kinetikgrößen*". Erstere sind die Reaktanten A und B und andere Reaktionsteilnehmer, wie etwaige Katalysatoren. Ihre Konzentrationen bzw. Mengen lassen sich durch geeignete Analyse in jedem Zeitpunkte oder Augenblicke *messen* und feststellen. Die *Stoffgrößen* sind *autark*.

Ganz anders steht es um die *Kinetikgrößen*, um die beiden *Gk* und die Gleichgewichtskonstante *Glk*. Zwischen ihnen wird die Beziehung

$$K = \frac{k_1}{k_2} \tag{1}$$

angenommen und als das *dynamische* oder *kinetische Gleichgewicht* hingestellt. Dabei übersieht man, daß *kein* Chemiker der Welt jemals auch nur eine dieser drei Kinetikgrößen *für sich gemessen* hat, noch weniger hat er die Beziehung (1) auf ihre Richtigkeit zu prüfen vermocht. Die Kinetikgrößen sind *nicht autark*. Sie werden erst dann physikalisch sinnvoll, wenn sie mit ihren *Stoffgrößen gepaart* sind.

[1] Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

Das k_1 ist immer nur mit dem Ausgangstoff oder dem „Edukt" A zu $k_1 A$ gepaart, das k_2 immer nur mit dem „Produkt" B zu $k_2 B$, die *Glk* immer nur mit beiden zu $KA = B$.

Unsere Reaktion soll *unkatalysiert* verlaufen. Der Verlauf hat statt, so wie *auch nur einer* der beiden Stoffe vorhanden ist. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß wir vom *reinen*, B-freien Stoffe A ausgehen. Zur weiteren Vereinfachung setzen wir zur *Startzeit* $t = 0$ das $A = 1$ und $B = 0$, womit *laufend* $A + B = 1$ ist. Alsdann ist $A \rightarrow B$ die *effektive* Reaktion. Sie schreitet unaufhaltsam weiter, bis im *Gleichgewichte* das $A = 1$ auf $A = \mathfrak{A}$ *gesunken* und das B von Null auf $\mathfrak{B}$ *gestiegen* ist. Im Gleichgewichte herrscht *Stillstand* oder Reaktionslosigkeit.

Da nur *eine* Reaktion vorliegt, ist die Zahl n der *unabhängigen* Reaktionen gleichfalls $n = 1$. Es gibt nur einen *Einakter*. Mit *Ablauf* desselben herrscht *totales* oder *Guldbergsches* Gleichgewicht.

Der Verlauf des Einakters geht aus folgendem *Zahlenbeispiel* hervor: Indem wir $k_1 = 1$ und $k_2 = 10^{-6} < 1$ wählen, wird aus unserer Reaktion eine „*analytische*", die im Experimente so gut wie vollständig abläuft[2]. Unser Zahlenbeispiel lautet dann:

t	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
A	1	1	1	0,999	0,990	0,905
B	0	10^{-5}	10^{-4}	0,001	0,010	0,095
$B:A$	0	10^{-5}	10^{-4}	0,0010	0,0101	0,105
t	$10^{-0} = 1$	10	13,8	10^2	$10^3 \ldots$	∞
A	0,368	10^{-5}	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-6} \ldots$	10^{-6}
B	0,632	1	1	1	$1 \ldots$	1
$B:A$	1,718	10^5	10^6	10^6	$10^6 \ldots$	10^6

Zu Beginn des Geschehens, etwa zur Zeit $t = 10^{-5}$, folgt der Wert von B durch *Analyse*, der von A, nach $A = 1 - 10^{-5}$ genügend genau zu $A = 1 - 10^{-5} = 1$, exakter aus $A + B = 1$ zu $1 - 10^{-5} + 10^{-5} = 1 = A$, indem $A = 1 - 10^{-5}$ und $B = 10^{-5}$ ist.

In jedem Zeitpunkt von 0 bis ∞ ist $A + B = 1$. Nur aus drucktechnischen Gründen mußte die *Zeitreihe zweigeteilt* werden, in die Reihen 0 bis 10^{-1} und 1 bis ∞. Unser Zahlenbeispiel soll für die *mittleren*, leicht zugänglichen *Temperaturen* gelten.

2. Wegen der *Verknüpfung* der Kinetikgrößen mit den Stoffgrößen A und B wird aus Gl. (1) die *Doppelbeziehung*

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{A}. \qquad (2)$$

[2] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **85**, 1295 (1954). Auf S. 1296 ist ein böser Druckfehler stehengeblieben. Die Reaktion (1) soll richtig $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$ lauten.

Sie ist entsprechend der *beiden* Gleichheitszeichen tatsächlich eine *Doppelbeziehung*, denn während sich $K = k_1/k_2$ in mehr oder weniger genau bekannter Weise mit der Temperatur und dem Medium merklich ändern, ändert sich $K = B/A$ bei *konstanter* Temperatur und *konstantem* Medium mit dem *Fortschritt* der Reaktion $A \rightarrow B$ sehr *gewaltig*, in unserem Zahlenbeispiel von 0 auf 10^6.

Wie aus dem Zahlenmaterial hervorgeht, ist ab $t = 13{,}8$ *alles konstant*, wir haben *totales* Gleichgewicht. Bezeichnen wir die Stoffkonzentrationen im *totalen* Gleichgewicht mit *Frakturbuchstaben*, so ist für $t \geqq 13{,}8$:

$$\mathfrak{A} = A = 10^{-6} = \text{konst.},$$

$$\mathfrak{B} = B = 1 = \text{konst.},$$

$$K = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} = \frac{1}{10^{-6}} = 10^6 = \text{konst.} \tag{3}$$

In der *Vorzeit* $t < 13{,}8$ ist hingegen

$$K = \frac{B}{A} = \text{variabel}, \tag{4}$$

denn $B : A$ ist mit der Zeit monoton ansteigend, das B wird größer, das A kleiner *während* des Geschehens.

Aus dem Ungleichgewicht geht das Gleichgewicht hervor. Das Gleichgewicht weist einen *Entwicklungsgang* auf.

3. Man ist gewöhnt, in den *drei* Größen der Gl. (1) *Konstante* zu sehen, und spricht daher von der Gleichgewichtskonstante K und den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2. Man stellt sich vor, daß diese drei Konstanten *vorgegeben* sind, und sieht in ihnen also „a priori-Konstante". Nach (4) sind sie *keine* a priori-Konstanten, ja überhaupt *keine* Konstanten. Sie werden nach (3) erst im totalen Gleichgewicht zu Konstanten, wenn auch die Stoffgrößen zu Konstanten geworden sind.

Von geschätzter Seite wurde ich *gefragt*, was die drei Größen in (1) *eigentlich* sind, wenn sie *keine* Konstanten sein sollen[3].

Auf die Frage antwortete ich: Sie sind bloß *fakultative* Konstante. Sie werden erst dann zu *wirklichen* Konstanten, wenn auch die *Stoffgrößen* zu Konstanten geworden sind, also erst ganz zu *Schluß* des chemischen Geschehens.

4. *Svante Arrhenius*, der Begründer der *Ionenlehre*, der größte Revolutionär und Reformator der Physik-Chemie seiner Zeit, sieht in unseren

[3] Die bereits im Jahre 1955 zwischen Herrn Kollegen *Skrabal* und mir durchgeführte schriftliche Diskussion, auf die hier angespielt wird, führte zu der hier vorliegenden Neufassung seines damals schon vorgelegten Entwurfes. Leider ist es mir derzeit aus gesundheitlichen Gründen nicht möglich, zu Einzelheiten Stellung zu nehmen; ich möchte aber nicht unterlassen festzuhalten, daß ich den Ausführungen von Herrn Kollegen *Skrabal* nicht zustimmen kann. *L. Ebert*, 18. VII. 1956

Kinetikgrößen *keine* a priori-Konstanten. Auch *Arrhenius* kennt lediglich Kinetikgrößen, die mit Stoffgrößen gepaart sind. Er *definiert* die Kinetikgrößen unserer Reaktion $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$ nach[4]:

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= k_1 A \text{ für } A = 1, \\ k_2 &= k_2 B \text{ für } B = 1 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

und bezeichnet sie in Analogie mit der spezifischen Wärme und anderen spezifischen Größen als die *spezifischen* Geschwindigkeiten. Er leitet also k_1 stets aus $k_1 A$ und k_2 stets aus $k_2 B$ her.

Auch nach *Arrhenius* haben k_1 und k_2 *keine* Eigenexistenz[4]. Man kann sie *nicht* für sich messen, sie sind physikalisch unwirklich und sinnlos. Nur $k_1 A$ und $k_2 B$ sind physikalisch wirklich und sinnvoll.

5. Der Unwirklichkeit von k_1 und k_2 kann man *mathematisch* dadurch Rechnung tragen, daß man setzt:

$$k_1 = 0, \quad k_2 = 0. \tag{6}$$

Alsdann wird K von der *unbestimmten* Form

$$0 : 0, \text{ also: } K = k_1 / k_2 = 0 : 0. \tag{7}$$

Erst im *Gleichgewichte* wird (7) von der *bestimmten* Form

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} = \text{konst.} \tag{8}$$

Vor Erreichung des Gleichgewichtes ist (7) *unbestimmt* nach

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{A} = \text{variabel}, \tag{9}$$

denn $B : A$ ist monoton *ansteigend*. Aus dem *variablen* K nach (9) wird erst im *Gleichgewichte* das *konstante* K nach (8).

[4] *S. Arrhenius*, Z. physik. Chem. **1**, 110 (1887).

Über den alkalischen Abbau von Ligninsulfosäuren aus Freudenbergs DHP und Brauns Nativ-Lignin

Von

K. Kratzl und **G. Hofbauer**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingelangt am 16. August 1956)

Es wurden *Brauns*-Nativ-Lignin (BNL) und ein Dehydrierungspolymerisat nach *Freudenberg* (DHP) — beide auch nach Sulfitierung — sowie Fichtenligninsulfosäure anaerob alkalisch hydrolisiert. Die gebildeten Carbonylverbindungen (Vanillin, Acetovanillon, Acetaldehyd, Formaldehyd) wurden quantitativ bestimmt und zwischen BNL und DHP bemerkenswerte Ähnlichkeit festgestellt. Diese Versuche im Mikromaßstab werden zu Untersuchungen an radioaktiven Implantaten verwendet.

Zu den wichtigsten Abbaureaktionen, welche die Ligninähnlichkeit eines Stoffes beweisen[1], zählt die von uns[2] gefundene spezifische Spaltbarkeit eines (allerdings kleinen) Teiles der Ligninsulfosäure zu Vanillin-Acetaldehyd und Acetovanillon-Formaldehyd mittels Alkali. Die Reaktion ist insoweit charakteristisch, als kein anderes Ligninderivat alle diese Abbauprodukte ergibt.

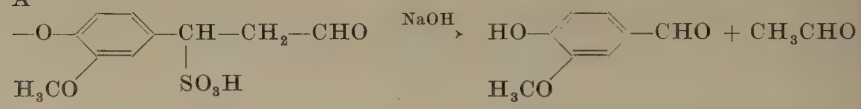
Die Vanillin-Acetaldehyd-Bildung erfolgt nach bereits früher publizierten Arbeiten[2] hauptsächlich dadurch, daß aus einer — infolge Maskierung — alkalistabilen Bindung durch den Sulfitierungsprozeß eine Sulfosäure vom reversibel spaltbaren Aldoltyp gebildet wird, aus der dann bei Behandlung mit starkem Alkali die Hauptmenge des Vanillins und Acetaldehyds entsteht. Unsulfitiertes Lignin enthält kleine Mengen freier (unmaskierter) Coniferylaldehydgruppen, die durch die *Wiesner*-

[1] *K. Kratzl*, Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 159.

[2] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948). — *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. **80**, 622 (1949).

sche Farbreaktion[3] nachweisbar sind und mit schwachem Alkali[3] in dem entsprechenden Ausmaß ebenfalls Vanillin-Acetaldehyd liefern. Aber auch Ligninsulfosäure, die an sich keine Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure gibt, zeigt, nach wenigen Minuten schwach alkalischer Behandlung bei Zimmertemperatur, eine positive *Wiesner*-Reaktion[3]. Es wurden also durch die Lauge Coniferylaldehydgruppen regeneriert. *Adler*[3] hat somit aus einem Ligninsulfosäurepräparat auf zwei Wegen Vanillin-Acetaldehyd erhalten: einerseits durch Behandlung mit verdünntem Alkali den (kleineren) Anteil, welcher den freien Coniferylaldehydgruppen entspricht, anderseits ein Mehrfaches an denselben Abbauprodukten durch stark alkalische Hydrolyse. Es ist wahrscheinlich, daß bei beiden Spaltungsvorgängen prinzipiell ähnliche Systeme (A, reversibler Aldoltyp der polymeren Hydroconiferylaldehydsulfosäure) erfaßt, bzw. durchlaufen werden, wenn auch deren eindeutige Formulierung durch Reaktionsgleichungen noch offen bleibt.

A



Nach den Vorstellungen *Freudenbergs*[4] wird Lignin durch enzymatische Dehydrierung des Coniferylalkohols gebildet. In vitro führt dies zu einem „Dehydrierungspolymerisat" (DHP), wobei als Zwischenprodukte (von obigem Autor isoliert) Verbindungen einer höheren Oxydationsstufe des Coniferylalkohols auftreten. In vivo muß ebenfalls eine solche Oxydation (wahrscheinlich zum Guajacylglycerintyp, *Freudenbergs* Verbindung III[4]) stattfinden, wie unsere Versuche mit ^{14}C-Coniferinimplantaten beweisen[5]. Ein anderes dieser Oxydationsprodukte, der Coniferylaldehyd (Typ IV der Reihe *Freudenbergs*[4]), ist mittels Farbreaktion noch im Endprodukt (DHP) qualitativ nachweisbar (Endgruppe?).

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun diese Gruppen durch alkalische Spaltung bestimmt und außerdem, wie beim Lignin, nach Sulfitierung eine Zunahme der Ausbeute der Spaltprodukte auf ein

[3] *E. Adler, K. T. Björkquist* und *S. Häggroth*, Acta Chem. Scand. **2**, 93 (1948). — *E. Adler* und *S. Häggroth*, ebenda **3**, 86 (1949). — *E. Adler*, XIIth Inter. Congress of Pure and Applied Chemistry, Referatenband, S. 614. New York. 1951.

[4] *K. Freudenberg*, Angew. Chem. **68**, 84 (1956). — *K. Freudenberg* und *H. Schlüter*, Chem. Ber. **88**, 617 (1955).

[5] *K. Kratzl, G. Billek* und *W. Schweers*, XIV. Inter. Kongreß für reine und angewandte Chemie, Referatenband, S. 377. Zürich. 1955. — *K. Kratzl, G. Billek, W. Schweers, A. Graf, G. Hofbauer, K. Buchtela* und *E. Klein*. Angew. Chem. **68**, 384 (1956).

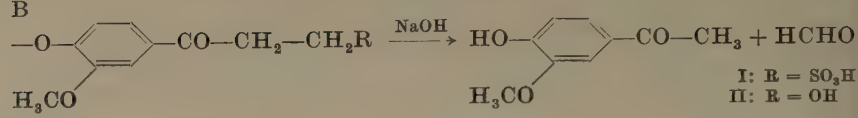
Mehrfaches festgestellt. Zum Vergleich wurde außer der bereits untersuchten Ligninsulfosäure (Chinolinfällung aus technischer Ablauge) auch BNL herangezogen, das, wie andere ungeformte Lignine (Aceton-, Dioxanlignin usw.), ein DHP-ähnliches Produkt darstellt. Eine genaue Übereinstimmung der analytischen Werte war allerdings nicht zu erwarten, denn einerseits gleicht das DHP nicht ganz dem Lignin (Doppelbindungen, Phenolgruppen), anderseits enthält BNL bedeutende Mengen Hydroxymatairesinol, ein Lignan, das im DHP zu fehlen scheint[6]. Auch ist die Darstellung der Präparate schwer zu normen. Die Ausbeuten an Spaltprodukten sind aber recht gut reproduzierbar und zeigen, daß DHP bei der Alkalibehandlung in sulfitiertem und unsulfitiertem Zustand Acetaldehyd- und Vanillinmengen derselben Größenordnung wie sulfitiertes[7] und unsulfitiertes BNL ergibt (vgl. Tabelle 1, a und b).

Tabelle 1

	% der Einwaage				mg Acetaldehyd zu mg Formaldehyd	mg Vanillin zu mg Acetovanillon
	Acetaldehyd	Vanillin	Formaldehyd	Acetovanillon		
	a	b	c	d	e	f
500 mg Ligninsulfosäure:						
(11,9% OCH_3) I	1,21	4,20	0,034	0,23	36 : 1	18,5 : 1
(11,9% „) II	1,19	4,16	0,029	0,24	40 : 1	17,2 : 1
500 mg *Brauns*-Nativ-Lignin:						
(14,9% OCH_3)	0,14	1,49	0,039	0,12	3,4 : 1	13,0 : 1
(14,9% „) sulfitiert I .	0,96	5,18	0,029	0,33	34 : 1	15,7 : 1
(14,9% „) „ II .	1,02	5,30	0,034	0,28	30 : 1	10,2 : 1
500 mg DHP:						
(16,7% OCH_3)	0,21	1,64	0,023	0,10	9,0 : 1	16,8 : 1
(16,7% „) sulfitiert I .	0,87	5,38	0,022	0,15	39 : 1	35,3 : 1
(16,7% „) „ II .	0,92	5,70	0,025	0,17	36 : 1	33,3 : 1

Im weiteren wurde der Nachweis erbracht, daß bei der alkalischen Hydrolyse dieser Stoffe auch Acetovanillon und Formaldehyd gebildet werden. Die Abspaltung von Acetovanillon aus Ligninsulfosäure wurde erstmalig von *Hibbert*[8], der gleichzeitig auftretende Formaldehyd von uns[9] nachgewiesen. Nach Modellversuchen[10] ist diese Reaktion möglicherweise auf endständige Sulfo- bzw. Hydroxygruppen rückführbar (B).

[6] *K. Freudenberg*, Privatmitteilung.
[7] *K. Kratzl* und *I. Keller*, Mh. Chem. **83**, 197, 205 (1952).
[8] *H. Hibbert* und *F. Leger*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 565 (1938).
[9] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 314 (1949).
[10] Dissertation *I. Keller*, Universität Wien (1950).



Trotz der vermutlichen Zusammengehörigkeit von Formaldehyd und Acetovanillon ist eine stöchiometrische Übereinstimmung natürlich genau so wenig wie bei den Vanillin-Acetaldehyd-Ausbeuten zu erwarten, da die Bildungsreaktionen in stark alkalischem Medium stattfinden und daher nur eine konventionelle Bestimmung erlauben. Bemerkenswert ist, daß BNL und DHP auch in unsulfitiertem Zustand kleine Mengen Acetovanillon und Formaldehyd ergeben (vgl. Tabelle 1, c und d). Man könnte hier an endständige Ketoalkohole (B, II) denken. Durch Sulfitierung steigt nur bei BNL die Ausbeute an Acetovanillon auf das Dreifache. Die Formaldehydwerte bleiben ungefähr gleich. Die Ligninsulfosäure ergibt größere Mengen dieser Spaltprodukte, die aber auch hier an die allgemein viel höheren Vanillin-Acetaldehydausbeuten[2, 10] nicht heranreichen (vgl. Tabelle 1, e und f). Durch den großen Vanillinüberschuß werden die Acetovanillonwerte etwas unsicher (siehe exper. Teil).

Trotz dieser Einschränkung machen die aufgefundenen Mengenverhältnisse eine Zusammengehörigkeit von Acetovanillon und Formaldehyd wahrscheinlich. Es dürfte also nicht nur das Vanillin-Acetaldehyd-liefernde System in BNL und DHP gleichartig sein, sondern auch das Acetovanillon-Formaldehyd bildende.

Ähnliche Versuche mit radioaktiven Implantaten, die unter anderem den Übergang von ^{14}C-Coniferylalkohol in eine höhere ligninartige Oxydationsstufe beweisen sollen, sind in Arbeit.

Experimenteller Teil

In Hinblick auf weitere Arbeiten wurden solche Methoden zur Bestimmung von Acetaldehyd, Formaldehyd, Vanillin und Acetovanillon gewählt, die beim Einsatz von höchstens 0,5 g Ausgangsmaterial noch Werte von befriedigender Genauigkeit geben.

Zur Verwendung kamen dialysierte chinolingefällte[11] Ligninsulfosäure (11,9% OCH_3) aus technischer Sulfitablauge, *Brauns*-Lignin (BNL) (14,9% OCH_3)[12] und selbst hergestelltes DHP (16,7% OCH_3). Die beiden letzteren wurden zunächst in völlig gleicher Weise sulfitiert.

Sulfitierung

0,5 g BNL oder DHP wurden mit 0,7 g NaOH in 50 ml Wasser gelöst, 2,5 g SO_2 eingeleitet und im Einschlußrohr über Nacht stehen gelassen. In einem Luftthermostaten wurde unter Schütteln innerhalb von 2 Stdn. die Temperatur auf 130° ansteigen gelassen. Die (meist schon klare) Lösung

[11] *K. Freudenberg* und *F. Sohns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).
[12] Wir danken Herrn Prof. *Brauns* für die Überlassung des Präparats.

wurde weitere 3 Stdn. bei der angegebenen Temperatur bewegt. Durch diese Variante der früher beschriebenen Methode[7] wurden Zusammenballungen vermieden und dadurch die Reaktionszeit um zwei Drittel herabgesetzt. DHP reagiert etwas rascher als BNL. Beide Stoffe geben klare honiggelbe Lösungen, aus denen man mit Stickstoff den SO_2-Überschuß vertreibt. Nach Neutralisation werden noch 12 g NaOH zugegeben und sofort hydrolysiert.

Die Hydrolyse

Die verwendete Apparatur entspricht im wesentlichen der bei *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher* angegebenen[2]. Das Destillat wird in einem 50-ml-Meßkolben aufgefangen, der Gasstrom (reiner N_2) noch durch 2 Waschvorlagen mit je 30 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (2,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml konz. H_2SO_4 in 1 l Wasser) geleitet.

In völlig gleicher Weise wurden hydrolysiert: Je 0,5 g Ligninsulfosäure, BNL und DHP mit je 12 g NaOH in 50 ml Wasser, ferner die oben beschriebenen sulfitierten BNL- und DHP-Lösungen. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff und Erhitzen auf 140° Badtemperatur wird der Gasstrom so eingestellt, daß in je 2 Stdn. genau 50 ml abdestillieren. Konstanthaltung von Destillationsgeschwindigkeit und Flüssigkeitsniveau im Reaktionskolben sind wichtig, da ja bei der Gewinnung aliphatischer Aldehyde aus der alkalischen Lösung Bildungs- und Kondensationsgeschwindigkeit miteinander konkurrieren. In 8 Stdn. werden 4mal 50 ml Destillat gewonnen, sodann die Hydrolyse abgebrochen. Von den 2,4-Dinitrophenylhydrazinvorlagen zeigte nur die 1. eine Fällung.

Aufarbeitung der Vorlagen: Bei obigen Bedingungen ist die Hauptmenge des Acetaldehyds neben der *gesamten* (geringen) Formaldehydausbeute in den Meßkolbenvorlagen; der Acetaldehydrest in der ersten 2,4-Dinitrophenylhydrazinvorlage. Diese Tatsache wurde durch einige Versuche überprüft:

1. Die papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazinfällung mit methanolgesättigtem Heptan (wasserfrei)[13] zeigte keinen Formaldehyd. Wie eine Versuchsreihe ergab, ist bei dieser Methode noch 1 Teil Formaldehydhydrazon neben 25 Teilen Acetaldehydhydrazon sichtbar.

2. Zwischen Meßkolben und Waschvorlage wurden zwei mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfallen eingeschaltet und 8 Stdn. hydrolysiert. Die Waschvorlagen zeigten keine Fällung, im Kühlfalleninhalt konnte mit Chromotropsäure kein Formaldehyd festgestellt werden.

3. Wurde nach dem Meßkolben eine Waschflasche mit Chromotropsäurelösung vorgelegt, so trat während der 8stünd. Hydrolyse nur allmählich Braunfärbung auf.

Fängt man das Destillat in einer mit Wasser beschickten Waschflasche auf und läßt den Gasstrom durchperlen, so erhält man in einer anschließenden Chromotropsäurevorlage eine schwach violettbraune Färbung.

Die obigen Ergebnisse finden ihre Erklärung wohl darin, daß Formaldehyd wasserlöslicher als Acetaldehyd ist, und bei den äußerst geringen Formaldehydmengen die Mitführung durch den Gasstrom bei der gewählten Versuchsanordnung keine Rolle spielt.

---

[13] *D. F. Meigh*, Nature **170**, 579 (1952).

Formaldehydbestimmung

Die Chromotropsäuremethode[14] eignet sich für sehr verdünnte Lösungen mit überwiegendem Acetaldehydgehalt erst in folgender Abänderung: Je 10 ml Destillat werden aus dem 50-ml-Meßkolben in eine Lösung von 110 mg chromotropsaurem Natrium in 5 ml Wasser pipettiert, und diese Mischung unter gutem Schwenken in ein kaltes Gemisch von 60 ml Schwefelsäure (D = 1,84) und 25 ml Wasser einfließen gelassen. Anschließend wurde in einem siedenden Wasserbad 30 Min. erhitzt, abgekühlt und in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion wurde bei 20° in einer 100-ml-Küvette (34,20 mm Schichtdicke) mittels eines *Lange*-Kolorimeters bei 578 mμ gegen Wasser gemessen. Die Aufnahme von Eichkurven folgte in analoger Art nach Messungen an verdünnten Formaldehyd- und Acetaldehydlösungen, deren Gehalt man mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gravimetrisch bestimmt hatte. Bei der verwendeten gelben Quecksilberlinie beeinflußt der zu erwartende Acetaldehydgehalt den Blindwert der reinen Chromotropsäure-Schwefelsäurelösung fast nicht. (Ergebnisse in Tabelle 2.)

Tabelle 2

	γ Formaldehyd in je 2 Stunden				Formaldehyd in 8 Stunden		
	0.—2.	2.—4.	4.—6.	6.—8.	mg	10^{-5} M	% Ald. bez. auf Ges. OCH_3
500 mg Ligninsulfosäure:							
(11,9% OCH_3) I	99	48	17	5	0,169	0,56	0,28
(11,9% „) II	88	42	12	5	0,147	0,49	0,25
500 mg *Brauns*-Nativ-Lignin:							
(14,9% OCH_3).....	146	37	15	0	0,198	0,66	0,27
(14,9% „) sulfitiert I	113	22	8	0	0,143	0,48	0,19
(14,9% „) „ II	125	31	14	0	0,170	0,57	0,23
500 mg DHP:							
(16,7% OCH_3).....	76	24	15	0	0,115	0,38	0,14
(16,7% „) sulfitiert I	69	31	12	0	0,112	0,37	0,13
(16,7% „) „ II	97	21	8	0	0,126	0,42	0,15

Acetaldehydbestimmung

Die Aldehyde in den restlichen 40 ml jedes Meßkolbens wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gravimetrisch bestimmt, auf 50 ml umgerechnet, die Summe zur Ausbeute der Waschvorlage addiert und der als Hydrazon berechnete Formaldehyd abgezogen. Eine Berechnung der in je 2 Stdn. übergehenden Acetaldehydmenge war hier natürlich nicht möglich, da die Waschvorlage wegen der zu geringen Fällung während der gesamten Hydrolysendauer nicht gewechselt wurde (Tabelle 3).

[14] *C. F. Bricker* und *H. R. Johnson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 400 (1945). — *C. N. Satterfield*, *P. E. Wilson*, *D. M. Le Clair* und *R. C. Reid*, Analyt. Chemistry **26**, 1792 (1954).

Tabelle 3

	Acetaldehyd in 8 Stunden		
	mg	10^{-5} M	% Ald. bez. auf Ges. OCH_3
500 mg Ligninsulfosäure:			
(11,9% OCH_3) I	6,06	13,8	10,18
(11,9% „) II	5,93	13,5	9,97
500 mg *Brauns*-Nativ-Lignin:			
(14,9% OCH_3)	0,68	1,55	0,91
(14,9% „) sulfitiert I	4,81	10,9	6,46
(14,9% „) „ II	5,12	11,6	6,87
500 mg DHP:			
(16,7% OCH_3)	1,04	2,36	1,25
(16,7% „) sulfitiert I	4,34	9,9	5,20
(16,7% „) „ II	4,59	10,4	5,50

Vanillinbestimmung

Die alkalische Lösung im Reaktionskolben wurde mit Salzsäure neutralisiert, bikarbonatalkalisch gemacht und 36 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde auf 25 ml aufgefüllt. Für die Vanillinbestimmung wurden 10 ml verwendet. Das Pipettieren der Ätherlösung gelingt ohne nachweisbaren Verlust, wenn man einen Schliffhahn an die Pipette ansetzt und dadurch diese nicht mehr berühren muß. Nach Vertreiben des Äthers wird mit 5 ml Wasser aufgenommen und 50 mg m-Nitrobenzhydrazid[15], in 5 ml heißem

Tabelle 4

	Vanillin			Acetovanillon		
	mg	10^{-5} M	% OCH_3 bez. auf Ges. OCH_3	mg	10^{-5} M	% OCH_3 bez. auf Ges. OCH_3
500 mg Ligninsulfosäure:						
(11,9% OCH_3) I	21,0	13,8	7,19	1,137	0,69	0,36
(11,9% „) II	20,8	13,7	7,13	1,212	0,73	0,38
500 mg *Brauns*-Nativ-Lignin:						
(14,9% OCH_3)	7,5	4,9	2,05	0,575	0,35	0,14
(14,9% „) sulfitiert I	25,9	17,0	7,09	1,650	0,99	0,41
(14,9% „) „ II	26,5	17,4	7,25	1,400	0,84	0,35
500 mg DHP:						
(16,7% OCH_3)	8,2	5,4	2,00	0,488	0,29	0,11
(16,7% „) sulfitiert I	26,9	17,7	6,57	0,745	0,45	0,17
(16,7% „) „ II	28,5	18,8	6,96	0,855	0,52	0,19

[15] *K. Kratzl, V. Schuller-Götzburg* und *H. Silbernagel*, Mh. Chem. 86, 251 (1955).

Wasser gelöst, hinzugegeben und mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuert (pH = 6). Nach 12 Stdn. wird abgesaugt und gewogen. Ergebnisse in Tabelle 4.

Acetovanillonbestimmung

Der *qualitative Acetovanillonnachweis* erfolgte papierchromatographisch. Nach der Methode von *Bland* und *Stamp*[16] wurde Schleicher & Schüll-Papier 2043 b mit 0,05 m Boraxlösung imprägniert, getrocknet und eine Probe der Ätherlösung aufgetragen. Nach Sättigung in einer Wasserdampfatmosphäre wurde absteigend 5 Stdn. mit Methanol : Benzol : Wasser 7 : 7 : 10 entwickelt und die Vanillin-Acetovanillon-Trennung durch die Fluoreszenz im UV sichtbar gemacht.

Die *quantitative Acetovanillonbestimmung* ist der von *Reaville* und *Shreve*[17] angegebenen ähnlich. 2 ml des Ätherextrakts werden in ein Glasröhrchen pipettiert, das mit seiner kapillaren Spitze auf dem Startpunkt eines Chromatographierpapiers (Schleicher & Schüll 2043 b) steht. Nach 10 Min. war das Röhrchen leer und wurde mit etwas Äther gespült. In 2,5 cm Entfernung von der so aufgetragenen Substanz wurde (senkrecht zur Laufrichtung) ein 1 cm breiter Streifen gezeichnet und auf diesem mit einem Pinsel eine heiß gesättigte Kaliummetabisulfitlösung aufgetragen. Nach dem Trocknen wurde das Papier mit Längsschlitzen versehen, die von der Startlinie bis fast zum Papierrand reichten und so die Laufbahnen trennten. Nun wurde genau 30 Min. über Wasser gesättigt und 4,5 Stdn. absteigend mit wassergesättigtem Di-n-butyläther entwickelt, getrocknet, mit Ammoniak beblasen und im UV der Acetovanillonfleck angezeichnet. Das Vanillin wird von der Kaliummetabisulfitbarriere zurückgehalten. Zum Eluieren mit Phosphatpufferlösung (pH 7,5) hat sich folgende Anordnung bewährt: Ein hakenförmig gebogenes Glasplättchen (3 × 5 cm), mit Chromatographierpapier belegt, hängt mit einem Ende in die Pufferlösung, und wirkt als Docht. Am anderen Ende wird mittels eines schmalen Glassteges und 2 Klammern der ausgeschnittene Acetovanillonfleck so angeklemmt, daß in der vom Glas bedeckten Überlappungszone noch keine eluierbare Substanz enthalten ist. Das Eluat läuft in einen 5-ml-Meßkolben. Das Ganze ist in einer wassergesättigten Atmosphäre. In 1 Std. ist der Kolben voll. Die Prüfung im UV auf Acetovanillonreste war danach stets negativ. Die Extinktion des Eluats wurde in einem *Beckmann*-DU-UV-Spektrophotometer bei 277 mμ gegen eine papierchromatographisch gewonnene Blindprobe gemessen. Die Eichwerte wurden nach derselben Methode festgelegt.

Die Acetovanillonwerte (Tabelle 4) sind noch etwas unsicher, da die Wirksamkeit der Kaliummetabisulfitbarriere nie völlig gleich ist, was bei dem vorhandenen großen Vanillinüberschuß zu Fehlern führen kann.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung, die die Mittel für diese Arbeit bereitstellte, sei auch hier bestens gedankt.

[16] *D. E. Bland* und *C. Stamps*, Austral. J. Appl. Sci. **6**, 353 (1955).
[17] *E. T. Reaville* und *G. W. Shreve*, Analyt. Chemistry **27**, 565 (1955).

Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. I.

Nitroverbindungen, Halogenverbindungen, Aldehyde und Ketone

Von

V. Prey und **A. Kabil**

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingelangt am 9. Juli 1956)

Die papierchromatographischen Methoden zur Analyse von Nitroverbindungen, Aldehyden und Ketonen wurden überprüft, Vereinfachungen und Verbesserungen vorgeschlagen.

Aliphatische Halogenverbindungen konnten erstmalig durch Überführen in Pyridiniumsalze papierchromatographisch getrennt und nachgewiesen werden.

Nitroverbindungen

Die Papierchromatographie von organischen Verbindungen, die Nitrogruppen enthalten, wurde zuerst von *G. N. Smith* und *C. S. Worrell*[1] bei der Untersuchung von Chloromycetin angewendet. *A. G. Glazko*, *W. A. Dilland* und *M. G. Rebstock*[2] haben bei ähnlichen Untersuchungen die Nitroverbindungen am Chromatogramm mit Titantrichlorid reduziert und durch Kupplung mit N-(1-naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid sichtbar gemacht.

Es sollte nun versucht werden, aromatische Nitroverbindungen, die zum größten Teil wasserunlöslich sind und daher nicht mit Wasser als stationäre Phase trennbar sind, auf acetyliertem Papier (Schleicher und Schüll 2043 b acetyliert) unter hydrophoben Bedingungen zu chromatographieren.

---

[1] Arch. Biochemistry **28**, 1 (1950).
[2] J. Biol. Chem. **183**, 679 (1950).

Zur Sichtbarmachung der Nitroverbindungen auf dem Chromatogramm wurden verschiedene durch *F. Feigl*[3] bekanntgewordene Tüpfelreaktionen versucht, z. B. die Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure in bicarbonatalkalischer Lösung. Dabei reagierten besonders substituierte Nitroverbindungen nicht immer und auch nicht eindeutig.

Sehr gut sind jedoch alle Nitroverbindungen im UV-Licht sichtbar, da sie auf dem schwach fluoreszierenden Papier[4] eine deutliche Fluoreszenzlöschung zeigen und als dunkle Flecken erscheinen. Zur Erhöhung der Kontrastwirkung kann man das Papier mit einer 0,1%igen Lösung von Methylumbelliferron in 50%igem Alkohol besprühen, wodurch die Nitroverbindungen schwarz auf stark lichtblau fluoreszierendem Grund sichtbar werden.

Halogenverbindungen

Die Papierchromatographie von organischen Halogenverbindungen bereitet große Schwierigkeiten, da das Halogen mit den üblichen Reagenzien nicht reagiert und daher diese Verbindungen am Chromatogramm auf diese einfache Weise nicht sichtbar gemacht werden können.

Bei allen bis jetzt durchgeführten Untersuchungen von halogenhaltigen Stoffen, besonders von halogenhaltigen Insekticiden, wurden die aufgetrennten Substanzen durch radioaktive Markierung des Halogens[5, 6] erfaßt.

Bei den aliphatischen Halogenverbindungen sind besonders die niedrigen Glieder der entsprechenden homologen Reihen dampfförmige, zumindest aber leicht flüchtige Stoffe, deren Aufbringung und Fixierung auf Papier nicht möglich ist. Um eine Papierchromatographie durchzuführen, ist es notwendig, diese Verbindungen in eine nicht flüchtige Form zu bringen, in der das Halogen außerdem noch ionogen gebunden und daher leicht mit Silbernitrat nachweisbar ist.

Es ist nun bekannt, daß man Alkylhalogenide mehr oder weniger leicht durch Behandeln mit trockenem Pyridin in Pyridiniumsalze überführen kann; diese sind nicht flüchtig und enthalten das Halogen in ionogener Form. Wir versuchten daher Pyridiniumsalze der verschiedensten aliphatischen Halogenverbindungen herzustellen.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß eine einfache Umsetzung der Halogenalkyle mit Pyridin im Reagenzglas nur bei einigen der untersuchten Ver-

---

[3] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1938. — Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. Inc. Publisher. 1949.

[4] Sulfitcellulosepapier.

[5] *K. Schmeiser* und *D. Jerchel*, Angew. Chem. **65**, 14 (1953).

[6] *F. D. Winteringham*, *A. Harrison* und *R. G. Budges*, Nature **166**, 999 (1950).

bindungen gelang, führten wir die Umsetzung so durch, daß wir die entsprechenden Halogenverbindungen mit einem Überschuß an trockenem Pyridin in eine starkwandige Eprouvette einschmolzen und dann das Reaktionsgemisch in einem Bad (Wasser, Glycerin, Öl) auf eine entsprechende Temperatur brachten, bei der Reaktion erfolgte.

Die fortschreitende Bildung der Pyridiniumsalze war dadurch sichtbar, daß sich entweder ein Niederschlag bildete, zumindest aber Schichtenbildung eintrat. Die Umsetzung der niederen Halogenide dauerte 30 bis 60 Min., die der höheren bis zu 24 Stdn. Die gebildeten Pyridiniumsalze geben in 1%iger methanolischer Lösung mit 0,1 n Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag.

Die Pyridiniumsalze werden dann zur Chromatographie in methylalkoholischer Lösung auf acetyliertes Papier aufgebracht und unter nicht hydrophoben Bedingungen (wasserhaltige Lösungsmittel) laufen gelassen.

Die Entwicklung der Chromatogramme gelingt durch Besprühen mit einer mit Dichlorfluorescein sensibilisierten Silbernitratlösung. Dabei fällt das Halogen als leicht rosa gefärbtes Silberhalogenid auf dem Papier aus. Betrachtet man das Chromatogramm unter UV-Licht, so sind die Halogenverbindungen als dunkle Flecken auf dem schwach fluoreszierenden Grund gut sichtbar. Die Bezeichnung der Flecken muß möglichst rasch (innerhalb 1 Std.) nach dem Besprühen vorgenommen werden, da sich das Chromatogramm dunkelviolett verfärbt.

Aldehyde und Ketone

Zur papierchromatographischen Trennung werden Carbonylverbindungen meist zuerst als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und in dieser Form angewendet[7].

Die Dinitrophenylhydrazone der Carbonylverbindungen sind, wie bekannt, wasserunlöslich und können daher unter normalen Bedingungen mit Wasser als stationäre Phase nicht aufgetrennt werden, da sie die Tendenz haben, an die Lösungsmittelfront zu wandern. Die verschiedenen Bearbeiter versuchten daher durch Verwendung bestimmter Lösungsmittelgemische und besonders imprägnierter Papiere diesen Übelstand zu vermeiden.

Besonders *J. V. Kostiř* und *K. Slavik*[8] haben sich damit eingehend befaßt und haben als stationäre Phase n-Octanol und chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet, welche sie auf acetyliertem Papier fixierten.

[7] *R. G. Rice, G. J. Keller* und *J. G. Kirchner*, Analyt. Chemistry **23**, 194 (1951). — *T. Fukuda*, J. Sericult. Sci. Japan **20**, 444 (1951). — *V. Sykora* und *Z. Prochaska*, Chem. Listy **47**, 1674 (1953). — *H. S. Lynn, L. A. Steele* und *E. Staple*, Analyt. Chemistry **28**, 132 (1956). — *W. T. Schmitt* et al., ebenda **28**, 249 (1956). — *D. A. Forss, E. A. Dunstone* und *W. Stark*, Chem. and Ind. **1954**, 1292.

[8] Coll. Czechoslovak Chem. Commun. **15**, 17 (1950).

Nach Überprüfung der verschiedenen Methoden haben wir nun gefunden, daß man die Dinitrophenylhydrazone der Carbonylverbindungen ohne weiteres auf acetyliertem Papier (Schleicher und Schüll 2043 b acetyliert) chromatographieren kann. Als Lösungsmittel eignet sich dazu besonders Butanol : Methanol : Ameisensäure und Petroläther : Methanol : Äthylacetat. Die aufgetragene Substanzmenge darf nicht zu groß sein, da sonst die Trennschärfe ungenügend ist.

Die aufgetrennten Dinitrophenylhydrazone können im UV-Licht am Chromatogramm als dunkle, scharf umrandete Punkte auf leicht fluoreszierendem Hintergrund gut erkannt werden.

Experimenteller Teil*

Nitroverbindungen

Von einer 0,1- bis 1%igen Lösung der Nitroverbindungen in Methanol wurden 0,5 γ auf Chromatographierpapier Schleicher und Schüll 2043 b, acetyliert, aufgetragen und aufsteigend chromatographiert.

Untersuchte Verbindungen	R_f-Werte in den Laufmitteln		
	1	2	3
Nitrobenzol	0,78	0,68	—
Dinitrobenzol:			
ortho	0,44	0,46	0,52
meta	0,46	—	—
para	—	—	—
sym. Trinitrobenzol	0,47	0,42	—
Nitrotoluol:			
ortho	0,61	—	0,76
meta	0,68	—	—
para	0,68	—	—
2,6-Dinitrotoluol	0,63	0,55	—
Trinitrotoluol	0,37	0,39	—
Nitroxylol:			
ortho (1,2,3)	0,71	—	0,79
meta (1,3,4)	0,77	—	—
para (1,2,4)	0,77	—	—
Nitrochlorbenzol:			
ortho	0,58	—	0,75
meta	0,60	—	—
para	0,61	—	—
3,4,5-Tribromnitrobenzol	0,76	0,81	—
1-Nitronaphthalin	0,73	—	—
1,8-Dinitronaphthalin	0,58	0,35	—
p-Nitrophenol	0,75	—	—
o-Nitrobenzaldehyd	0,79	—	0,71

* Diplomarbeit *A. Kabil*, Techn. Hochschule Wien (1956).

Als Laufmittel wurden verwendet:

1. Butanol : Methanol : Ameisensäure = 83 : 15 : 2.
2. Petroläther : Methanol : Äthylacetat = 65 : 15 : 20.
3. Butanol (wassergesättigt) : Methanol : Ameisensäure : Wasser = 75 : 15 : : 2 : 8.

Diese Laufmittel zeigten eine gute Auftrennung der einzelnen Substanzen, die als kleine, scharf umgrenzte Flecken aufscheinen. Die Chromatogramme können an der Luft oder im Trockenschrank bei 105° getrocknet werden.

Die Laufzeit beträgt bei einer Laufhöhe von 10 cm zirka $2^1/_2$ Stdn., bei 35 cm Laufhöhe 24 Stdn.

Es ist allerdings nicht möglich, einzelne Isomere, z. B. m- und p-Dinitrobenzol oder m- und p-Nitrotoluole, mit den angegebenen Lösungsmitteln zu trennen, für diese Substanzen müssen spezifische Lösungsmittel angewendet werden.

Halogenverbindungen

Die Pyridiniumsalze der Alkylhalogenide werden in 1%iger methanol. Lösung auf Papier Schleicher und Schüll 2043 b, acetyliert, so aufgetragen, daß nicht mehr wie 0,0005 g Substanz auf einen Punkt vorhanden ist. Als beste Laufmittel wurden folgende Gemische gefunden:

1. Butanol : Methanol : Ameisensäure : Wasser = 75 : 15 : 2 : 8.
2. Butanol, wassergesättigt : Methanol : Ameisensäure : Wasser = 75 : 15 : : 2 : 8.

Lösungsmittelgemische mit weniger als 75% Butanol (z. B. 68% Butanol, 15% Methanol, 2% Ameisensäure, 15% Wasser) zeigen höhere R_f-Werte und daher eine schlechtere Differenzierung der einzelnen Substanzen.

Die Laufzeit bei 10 cm Laufhöhe beträgt zirka 2 Stdn., bei 35 cm Laufhöhe zirka 24 Stdn.

Nach dem Trocknen der Chromatogramme im Trockenschrank auf 105° wird zur Entwicklung mit einer 0,1 n Silbernitratlösung, die etwas methanolhältig ist, besprüht. 10 ccm der Silbernitratlösung werden noch mit 1 ccm einer 0,1%igen Dichlorfluoresceinlösung in Alkohol sensibilisiert.

Untersuchte Verbindungen	R_f-Werte in den Laufmitteln	
	1	2
Methyljodid	0,27	0,57
Äthylchlorid	0,36	0,63
Äthyljodid	0,46	0,66
Isopropylbromid	0,54	0,68
n-Butylbromid	0,63	0,79
n-Butyljodid	0,66	0,81
Isobutyljodid	0,63	0,73
Isoamyljodid	0,39	0,63
Octylchlorid	0,71	0,91
Trimethylenbromid	0,48	0,71
Dichloräthylen	0,39	0,68

Aldehyde und Ketone

Die Aldehyde und Ketone werden mit einer 0,4%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n HCl als Dinitrophenylhydrazone gefällt und

eventuell zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Die Hydrazone werden als 0,1- bis 0,2%ige methanol. Lösung auf das acetylierte Papier Schleicher und Schüll 2043 b gebracht, wobei die Substanzmenge nicht mehr als 0,1 bis 0,2 mg betragen soll; die entstandenen Flecken sollen keinen größeren Durchmesser als 0,5 cm haben.

Laufmittel:

1. Butanol : Methanol : Ameisensäure = 83 : 15 : 2.
2. Petroläther : Methanol : Äthylacetat = 65 : 15 : 20.
3. Petroläther : Methanol : Äthylacetat = 75 : 15 : 20.

Untersuchte Verbindungen	R_f-Werte in den Laufmitteln		
	1	2	3
Formaldehyd	0,44	0,48	0,19
Acetaldehyd	0,52	0,57	0,31
Propionaldehyd	—	0,70	0,37
Butyraldehyd	0,64	0,63	—
Crotonaldehyd	—	0,67	0,34
Valeraldehyd	—	0,92	0,54
Hexylaldehyd	—	0,47	0,39
Heptylaldehyd	0,74	0,84	—
Dimethylketon	0,56	0,58	0,44
Diäthylketon	—	0,70	0,66
Methylpropylketon	—	—	0,66
Diisopropylketon	—	0,80	0,84
Methylisobutylketon	0,71	0,77	—
Acetylaceton	0,22	0,53	—
Cyclopentanon	—	0,38	0,28

Das Gemisch 2 gibt eine bessere Differenzierung der einzelnen Substanzen.

Bei Versuchen, an Stelle von Petroläther reine höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. n-Hexan, n-Heptan und n-Octan, zu verwenden, zeigte sich, daß die Differenzierung um so besser ist, je höher das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes ist. Während n-Hexan nur eine schlechte Differenzierung ergibt, kann mit n-Octan noch eine weit bessere Differenzierung als mit Petroläther erreicht werden. So können die Aldehyde C_7, C_8 und auch höhere mit einem 80% n-Octan-haltigem Lösungsmittel (n-Octan : Propanol : Methanol = 80 : 10 : 10) ohne weiteres getrennt werden.

Laufmittel mit cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran, bewirken Streifenbildung über das ganze Chromatogramm. Von den Alkoholen erwies sich die Verwendung von Methanol am günstigsten, da es die Ausbildung von kleinen runden Flecken bewirkt. Äthylalkohol, Propylalkohol bewirken ein Länglichwerden der Punkte.

Chromatographiert wird aufsteigend auf Zylindern, Papiergröße 16 × 16 cm. Die Substanzen werden auf der Grundlinie in Abständen von 2 cm aufgetragen und ungefähr 10 cm laufen gelassen. Die Laufzeit ist für das Gemisch 1 $1^1/_2$ Stdn., für das Gemisch 2 und 3 $^1/_2$ bis 1 Std.

Zur Sichtbarmachung der Dinitrophenylhydrazone wird nicht wie bei den anderen Autoren mit einer 10%igen wäßr. Natronlauge besprüht, sondern das Chromatogramm einfach im UV-Licht betrachtet, wobei die Dinitrophenylhydrazone wie alle Nitrogruppen enthaltende Verbindungen eine

starke Fluoreszenzlöschung auf dem schwach fluoreszierenden Papier geben. Besprüht man das Papier mit einer 0,1%igen Lösung von Methylumbelliferron in 50%igem Alkohol, wird die Kontrastwirkung verstärkt.

Als Übungsbeispiele wurden folgende künstliche Gemische mit Laufmittel 1 chromatographiert:

a) Formaldehyd, Acetaldehyd, Butylaldehyd, Octylaldehyd.

b) Formaldehyd, Aceton, Heptylaldehyd.

Mit Laufmittel 3:

c) Formaldehyd, Butyraldehyd, Heptylaldehyd, Aceton.

d) Formaldehyd, Aceton, Methylisobutylketon.

Obwohl sich die R_f-Werte der Substanzen höchstens um 0,07 bis 0,1 unterscheiden, können die Flecken im UV-Licht einwandfrei nebeneinander festgestellt werden.

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

II. Rheologische Messungen und deren molekulare Interpretation

Von

J. Schurz und **H. Streitzig**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 11 Abbildungen

(Eingelangt am 4. August 1956)

Nach einer kurzen Diskussion der Platzwechseltheorie und der Strukturmechanik wird über Strukturviskositätsmessungen an Carboxymethylcellulosen berichtet und deren Fließkurven in 6% NaOH mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß zwischen dem Wendepunkt $\hat{D}$ der Fließkurven und dem Molekulargewicht M der Carboxymethylcellulosen die Beziehung besteht:

$$\hat{D} = 2{,}83 \cdot 10^{21} \cdot M^{-3{,}5}.$$

Auf einige weitere empirische Zusammenhänge wird hingewiesen.

Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über den Lösungszustand von Carboxymethylcellulose (CMC) haben wir nunmehr die vollständigen Fließkurven von mehreren Präparaten verschiedenen Polymerisationsgrades aufgenommen. Der Diskussion und Auswertung dieser Experimente ist die folgende Arbeit gewidmet. Da hierbei zum Teil wenig bekannte und erst unlängst entwickelte Methoden verwendet werden, soll eine kurze Besprechung der Fließkurve sowie ihrer molekulartheoretischen Interpretation vorausgeschickt werden.

Die Fließkurve und ihre molekulartheoretische Interpretation

Die meisten Lösungen Hochpolymerer erweisen sich bekanntlich als nicht-*Newton*sche Flüssigkeiten, das heißt, der Proportionalitätsfaktor

zwischen Schubspannung τ und Fließgeschwindigkeit ist nicht die konstante Viskosität η, wie bei den *Newton*schen Flüssigkeiten, sondern ebenfalls eine Funktion der Schubspannung. Um eine solche Flüssigkeit zu beschreiben, muß man daher ihr Viskositätsverhalten in einem möglichst großen Schubspannungsbereich angeben. Im allgemeinen findet man hierbei bei sehr geringen Schubspannungen eine konstante Anfangsviskosität η_0, in mittlerem Schubspannungsbereich nimmt dann die Viskosität mit der Schubspannung ab, und zwar derart, daß der Viskositäts-Schubspannungsgradient durch ein Maximum geht. Bei ganz hohen Schubspannungen findet man schließlich wieder die konstante Endviskosität η_∞. Trägt man eine mittlere Fließgeschwindigkeit gegen die Schubspannung auf, so gibt der Kehrwert der Anfangstangente der Kurve das η_0 und ebenso die Endtangente das η_∞. Der Fließgeschwindigkeits-Schubspannungsgradient ist die Krümmung der Kurve; diese ist für η_0 0, erreicht dann bei einer bestimmten Ordinate ein Maximum, um anschließend wieder bis auf Null (bei η_∞) abzunehmen. Da sich der Bereich von η_0 bis η_∞ zumeist über 4 bis 6 Zehnerpotenzen erstreckt, hat es sich eingebürgert, doppellogarithmische Darstellung anzuwenden, man trägt z. B., wie es besonders *Philippoff*[1] einführte, $\log \tau$ (Schubspannung) gegen $\log D$ (D mittleres Geschwindigkeitsgefälle nach *Weißenberg*) auf. In diesem Falle sind die konstante Anfangs- und Endviskosität Gerade mit einer Neigung von 45° und das dazwischenliegende Kurvenstück hat s-Form; der maximalen Krümmung (das ist dem maximalen Fließgeschwindigkeits-Schubspannungsgradienten) entspricht in dieser Darstellung der Wendepunkt der Fließkurve; die Koordinaten im Wendepunkt bezeichnet man nach dem Vorschlag von *Umstätter*[2] mit $\hat{\tau}$ und $\hat{D}$. Die Fließkurve ist heute im wesentlichen eine empirische Kurve, das heißt, wir sind nicht imstande, ihre Gleichung hinzuschreiben. Wohl sind einige Theorien und Näherungen bekanntgeworden, doch alle diese sind nicht von strenger Gültigkeit. In der letzten Zeit haben verschiedene Autoren (*Umstätter-Edelmann*[3], *Meskat*[4] sowie der eine von uns[5]) begonnen, die Fließkurve molekulartheoretisch zu interpretieren. Hier erscheint uns als sehr wichtiger Befund die zuerst von *Umstätter*[6] beobachtete Tatsache, daß zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Teilchen-

[1] *W. Philippoff*, Viskosität der Kolloide. Leipzig: Verlag Steinkopff. 1942.

[2] *H. Umstätter*, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Berlin: Springer-Verlag. 1952.

[3] *H. Umstätter*, Z. Elektrochem. **54**, 374 (1950); Kolloid-Z. **139**, 120 (1954). — *K. Edelmann*, Faserforsch. Textiltechn. **5**, 59, 325 (1954).

[4] *W. Meskat*, Dechema Monographie **25**, 9 (1955); Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952). — *F. Linsert*, Dissertation Köln (1950).

[5] *J. Schurz*, Kolloid-Z. **147**, 57 (1956).

[6] *H. Umstätter*, Kolloid-Z. **116**, 18 (1950).

bzw. Molekulargewicht der gelösten Substanz ein Zusammenhang besteht, für den kürzlich von dem einen von uns[5] die Gleichung

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}$$

angegeben wurde. a und b sind empirische Konstante; die obige Beziehung wurde bisher für 4 Systeme nachgewiesen. Eines der wesentlichsten Anliegen dieser Arbeit ist daher der Nachweis, daß diese Beziehung auch im Falle der CMC erfüllt ist.

Als die brauchbarste Betrachtungsweise für Transportphänomene in konzentrierteren Lösungen hat sich die Platzwechseltheorie erwiesen. In ihr wird das Fließen diskontinuierlich betrachtet, nämlich als Aufeinanderfolge von Platzwechselvorgängen der kinetischen Einheiten, welche Einzelmoleküle oder, insbesondere in konzentrierteren Lösungen, Molekülgruppen sein können. Bei jedem Platzwechsel muß ein Potentialberg überwunden werden, wozu eine Aktivierungsenergie benötigt wird. Zunächst sind Platzwechsel in allen Richtungen des Raumes gleich wahrscheinlich, durch ein überlagertes Potentialfeld jedoch wird die eine Richtung bevorzugt und es kommt zu einer Transporterscheinung. So bewirkt z. B. das Anlegen einer Schubspannung das viskose Fließen. Die quantitative Entwicklung wurde bekanntlich von *Eyring*[7] und *Prandtl*[8] gegeben. Wir wollen sie im folgenden kurz rekapitulieren und einige Folgerungen ableiten. Zunächst führen wir die Platzwechselzahl j ein (= Anzahl der Platzwechsel eines Teilchens pro Sek.), diese ist gegeben als:

$$j = j_0 \, e^{-E/k\,T}$$

E: Aktivierungsenergie,

j_0: $2\,v\,K$, wobei $2\,v$ = Schwingungsfrequenz des Teilchens. K = Proportionalitätsfaktor

(über j_0 wird später noch ausführlicher zu sprechen sein). Ist l die Sprungweglänge und τ die Schubspannung, so wirkt auf ein Teilchen die Kraft $\tau\,l^2$ auf dem Weg $l/2$, wobei die Arbeit $\varphi = \tau\,l^3/2$ geleistet wird. Für Sprünge in der Richtung der Schubspannung (Fließrichtung) wird also die Aktivierungsenergie E um φ erniedrigt, für Sprünge in der umgekehrten Richtung um denselben Betrag erhöht. Daher wird die Differenz der Sprungzahlen $\vec{j} - \overleftarrow{j} = \Delta j$ (die Pfeile deuten die Sprungrichtung an):

$$\Delta j = \frac{j_0}{6}\left\{e^{\frac{-E+\varphi}{k\,T}} - e^{\frac{-E-\varphi}{k\,T}}\right\}$$

und mit $\varphi = \dfrac{\tau\,l^3}{2}$ und $j = j_0\,e^{-E/k\,T}$

$$\Delta j = \frac{j}{3}\sinh\frac{\tau\,l^3}{2\,k\,T}.$$

[7] *H. Eyring*, J. Chem. Physics **4**, 283 (1936).
[8] *L. Prandtl*, Z. angew. Math. Mech. **8**, 85 (1928).

(Der Faktor 1/6 kommt daher, daß alle 6 Richtungen des Raumes zunächst gleichwertig sind.) Setzt man weiterhin $\beta = l^3/2\,k\,T$, so ergibt dies weiter:

$$\Delta j = \frac{j}{3} \sinh \beta\,\tau.$$

$\Delta j \cdot l$ ist die Geschwindigkeit c des Teilchens unter der Einwirkung der Schubspannung τ, daher ist $c/l = \Delta j$ das Geschwindigkeitsgefälle q, und weiter:

$$q = (j/3) \sinh \beta\,\tau.$$

Daraus ergeben sich sofort zwei Näherungen für große und kleine Werte von τ:

1. $\tau \ll k\,T$, $\sinh x \to x$

$$q = (j/3) \cdot \beta\,\tau.$$

Dies ist das *Newton*sche Gesetz $q = (1/\eta)\,\tau$. Koeffizientenvergleich und Einsetzen ergeben sofort:

$$\eta = \frac{6\,k\,T}{j_0\,l^3}\,e^{\frac{E}{k\,T}}; \qquad \frac{6\,k\,T}{j_0\,l^3} = \eta_0; \qquad \eta = \eta_0\,e^{\frac{E}{k\,T}}.$$

2. $\tau \gg k\,T$, $\sinh x \to e^x$

$$q = (j/3)\,e^{\beta\,\tau}.$$

Dies ist im wesentlichen gleichbedeutend mit der *Meskat-Schurz*schen Näherung[9], also Abfall des Logarithmus der Viskosität mit der Schubspannung. Diese Näherung wurde bei bestimmten Systemen gültig gefunden (z. B. Viskose, Cuoxam); sie kann auch aus einer thermodynamischen Betrachtung über die Entropie abgeleitet werden, wie kürzlich gezeigt wurde[10].

Es bleibt uns nun noch, einiges über die Konstante j_0 zu sagen. Man nennt sie die Sprungwahrscheinlichkeit, sie nimmt mit wachsender Teilchengröße ab. Es gilt: $j_0 = 2\,v\,K$, wobei K ein Proportionalitätsfaktor ist und v die Frequenz, mit der das Teilchen im Kraftfeld der Nachbarn schwingt ($2\,v$ nennt man die „Stoßzahl"). Faßt man die Stoßzahl als „Wärmebewegung" innerhalb eines Bereiches mit der Dimension d auf (das heißt keine rücktreibende Kraft), so erhält man nach *Fowler* und *Slater*[11]:

$$2\,v = (3/2\,d) \cdot 2\sqrt{2\,k\,T/\pi\,m} = f\left(\sqrt{1/m}\right)$$

(m: Masse des Teilchens). Faßt man v als harmonische Schwingung mit der Rückstellkraft a auf, so erhält man[11]:

$$v = 1/\left(2\,\pi\sqrt{m/a}\right) = f\left(1/\sqrt{m}\right).$$

---

[9] *W. Meskat*, Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952). — *J. Schurz*, Das Papier **9**, 45 (1955).

[10] *J. Schurz*, Kolloid-Z. **148**, 76 (1956).

[11] Vgl. *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **3 a**, 672 (1948).

Nach beiden Modellen (die gewiß beide keineswegs zutreffen) sollte also v bzw. j_0 der Wurzel aus der Teilchenmasse verkehrt proportional sein. Wir sehen also hier einen Weg, aus rheologischen Messungen absolute Aussagen über die Teilchengröße zu gewinnen. Vielleicht gelingt es, später den Zusammenhang zwischen j_0 und m genau anzugeben; jedenfalls glauben wir, daß Betrachtungen dieser Art auch zu einer theoretischen Fundierung des Zusammenhanges zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Molekulargewicht führen werden. Über diese Frage soll in einem späteren Artikel Näheres ausgeführt werden.

Eine andere Betrachtungsweise ist die Strukturmechanik von *Umstätter*[12], gegen die allerdings verschiedentlich kritische Einwände gemacht werden[13]. Ohne auf die Polemik einzugehen, sollen die hier wichtigen Betrachtungen referiert werden, insbesondere soweit sie die Errechnung des Molekulargewichtes aus dem Wendepunkt der Fließkurve betreffen, welche, wie *Umstätter* meint, auf diese Weise absolut möglich ist.

In Flüssigkeiten erfolgt der Impulstransport durch elastische Querwellen. Nimmt man an, daß die Viskosität der Wahrscheinlichkeit proportional ist, daß ein Energiezentrum eine bestimmte Ausbreitungsgeschwindigkeit hat, so liefert dies:

$$\eta = \eta_0 \, e^{E/R\,T}.$$

Diese Gleichung, auch als *Andrade-Sheppard*-Gleichung[14] bekannt, haben wir auch bereits aus der Platzwechseltheorie erhalten; verschieden jedoch ist die Auffassung über das Wesen der Fließaktivierungsenergie E. Wird sie nämlich bei *Eyring* als Produkt aus Molekülmasse und Eigengeschwindigkeit des Moleküls aufgefaßt, so betrachtet sie *Umstätter* als Produkt aus der Masse des Energiezentrums m (die räumlich nicht abgrenzbar ist) und seiner Ausbreitungsgeschwindigkeit c. Mit $c = \sqrt{\varepsilon/\varrho}$, $\eta = \varepsilon\, t$ und $E = m\, c^2/2$ ergibt dies:

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = \frac{m\,\eta}{2\,\varrho\, t\, R\, T}; \qquad \frac{m}{\varrho} = \frac{2\, R\, T\, t\, d \ln \eta / d \ln T}{\eta}.$$

Die mechanische Relaxationsdauer t erhält man aus der Fließkurve, da in ihrem Wendepunkt gilt: $\hat{D} \cdot t = 1$. Ferner ist in der Kapillare $D = 2/3\, D_{\max}$, daher:

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{3\, R\, T\, d \ln \eta / d \ln T}{\eta\, \hat{D}}.$$

[12] *H. Umstätter*, Strukturmechanik. Leipzig: Verlag Steinkopff. 1948. — Kolloid-Z. **139**, 120 (1954).

[13] *W. Kochanowski*, Kolloid-Z. **142**, 32 (1955). — *H. Kroepelin*, Naturwiss. **38**, 483 (1951).

[14] *S. E. Sheppard*, Nature **125**, 489, 709 (1930). — *E. N. Andrade*, Phil. Mag. J. Science (7) **17**, I. 497, II. 698 (1934).

Für kugelförmige Teilchen ist $d \ln \eta / d \ln T = 1$, für nicht kugelförmige ist es verschieden von 1 und muß experimentell bestimmt werden. Die Masse des Energiezentrums ist aber nicht die des Moleküls, sondern die der kinetischen Fließeinheit. Die Äquivalenzpunkte der Aggregation zeigen sich als Extrema im Verlauf der Viskositäts-Konzentrationskurve, man kann sie durch eine „viskosimetrische Titration" bestimmen. Die Konzentration $\check{c}$, bei der ein Minimum in der Viskosität auftritt, gibt das Verhältnis an, in dem Lösungsmittel und Gelöstes miteinander in Wechselwirkung treten, daher muß die obige Gleichung noch mit dem Faktor $\check{c}$ rechts multipliziert werden, damit man das Molekulargewicht M erhält. Also[15]:

$$M = \frac{3\,\varrho\,R\,T\,d \ln \eta / d \ln T}{\eta} \cdot \frac{\check{c}}{\hat{D}} \quad \text{oder} \quad M = (K \cdot \check{c})/\hat{D}.$$

Ohne auf die vielen Einwände gegen diese Methode einzugehen, muß doch gesagt werden, daß insbesondere die Verwendung von $\check{c}$ nicht ausreichend fundiert erscheint, da man heute geneigt ist, das Auftreten von derartigen Extrema Adsorptionseffekten zuzuschreiben[16], die natürlich nichtsdestoweniger molekulargewichtsabhängig sein können. Um unseren Standpunkt zu präzisieren: wir sind überzeugt, daß man aus dem Wendepunkt der Fließkurve das Molekulargewicht berechnen kann, doch bezweifeln wir, daß dies auf absolute Weise nach der Methode der Strukturmechanik möglich ist.

Die Strukturmechanik ergibt für die Fließkurve Gammafunktionen[2], die in bestimmten Fällen bekanntlich mit der *Gauß*schen Fehlerkurve identisch werden. Folglich sollte eine entsprechende Auftragung der Fließkurve eine Gerade ergeben. Betrachtet man außerdem nicht η, sondern den Ausdruck $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$, das heißt, führt man gewissermaßen das Verhältnis η_0/η_∞ als Einheit des verwendeten Maßstabes ein, so wird man unabhängig von Konzentration und Polymerisationsgrad. *Umstätter* und *Edelmann*[17] tragen den obigen Ausdruck gegen $\ln D$ in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz auf und erhalten so Gerade, wobei allerdings der experimentell recht schwer bestimmbare Wert η_∞ mehr den Charakter einer Anpassungskonstanten erhält. Wir glauben, daß diese Darstellungsmethode ebenfalls als eine Näherung anzusehen ist, ihre besondere Nützlichkeit liegt darin, daß der meist bedeutende Einfluß von Polymerisationsgrad und Konzentration auf die Strukturviskosität

[15] *K. Edelmann*, Faserforsch. Textiltechn. **5**, 326 (1954).

[16] *H. G. Fendler*, *H. Rohleder* und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **18/19**, 383 (1956).

[17] Diskussionsbeitrag *H. Umstätter* in *K. Edelmann*, Kautschuk u. Gummi **5**, 120 (1952), vgl. auch Anm. 2.

eliminiert ist, so daß in der Tat die Neigung dieser Geraden ein recht gutes Maß für die Polydispersität der Proben sein könnte[18].

Experimentelles

Alle Strukturviskositätsmessungen wurden im *Umstätter*-Strukturviskosimeter durchgeführt, an dem die bereits beschriebenen kleineren Modifikationen[10] angebracht waren. Meßtemperatur war 25° C, als Lösungsmittel wurden 6% NaOH und Wasser verwendet. Als η_0-Wert wurde der im *Höppler*-Viskosimeter erhaltene verwendet. Für alle Messungen wurden 10 cm lange Kapillaren verwendet, Durchmesser 0,1 bis 0,8 mm; die Eichung des Viskosimeters erfolgte empirisch durch Messung mit einem Eichöl des Materialprüfungsamtes Berlin ($\eta_{25°} = 3{,}3$ P), die erhaltene Eichgerade ist in Abb. 1 wiedergegeben. Diese Eichmessung zeigt auch, daß Anlaufeffekte, Erwärmung u. dgl. bei unseren Messungen nicht ins Gewicht fallen. Bestimmt wurde stets das mittlere Geschwindigkeitsgefälle nach *Weißenberg* D als Funktion der Schubspannung τ, wobei diese beiden Größen gegeben sind als:

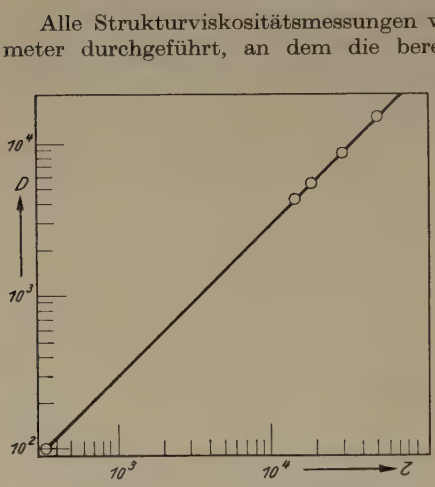


Abb. 1. Eichgerade für das Strukturviskosimeter

$$D = \frac{4\,V}{\pi\, r^3\, t}\ (\text{sek}^{-1}), \qquad \tau = \frac{r\,p}{2\,l}\ (\text{dyn/cm}^2).$$

l: Länge der Kapillare, V: Durchflußvolumen,
r: Radius der Kapillare, t: Durchflußzeit.
p: treibender Druck,

Die Auftragung erfolgte im doppelt logarithmischen Maßstab.

Das im Wendepunkt der Fließkurve herrschende Geschwindigkeitsgefälle bezeichnen wir mit $\hat{D}$. Die Anfangs- und Endbereiche der Fließkurve (Gerade mit 45° Steigung) sind die konstanten Anfangs- und Endviskositäten η_0 und η_∞.

Die verwendeten Proben wurden uns von der Cellulosefabrik Hinterberg freundlicherweise zur Verfügung gestellt, es handelte sich um folgende Präparate (alle unfraktioniert):

	DP	Verätherungsgrad s	% Quellkörper
Tylose KZ.....	115	0,64	0,33
Carbose D.....	295	0,58	38,8
Polyfibron C, Spezial ..	380	0,74	28,0
Tylose MGC 2000	440	0,70	20,3
Polyfibron C	510	0,70	41,0

[18] *K. Edelmann*, Faserforsch. Textiltechn. 5, 59 (1954).

Die Bestimmung von DP, Verätherungsgrad und Quellkörpermenge erfolgte von Herrn Dr. *E. Wurz* (Cellulosefabrik Hinterberg), wofür ihm herzlich gedankt sei.

Die Lösung erfolgte durch vielstündige Behandlung auf der Schüttelmaschine. Alle wesentlichen Messungen wurden in 6% NaOH ausgeführt, da einerseits in diesem Lösungsmittel der Einfluß des Verätherungsgrades innerhalb der bei uns auftretenden Variationen unwesentlich wird[19], anderseits praktisch keine Quellkörper auftreten (nach den Untersuchungen von *Wurz*[20] bei den hochviskosen Proben 0,2 bis 1,3%). Dennoch haben wir alle Lösungen vor den Messungen zentrifugiert, um eventuelle Quellkörper zu entfernen. Überhaupt haben ja bereits veröffentlichte Messungen gezeigt, daß sich CMC in 6% NaOH wie ein frei durchströmtes Makromolekül verhält, während sie in Wasser ein typischer starker Polyelektrolyt ist[19].

Wir arbeiten hier zunächst mit dem Polymerisationsgrad P. Aus diesem errechnet sich leicht das Molekulargewicht nach $M = P \cdot m_D$, wobei m_D das Molekulargewicht der Grundeinheit ist. Der Substitutionsgrad s (hier der Verätherungsgrad) gibt an, wie viele Fremdgruppen pro Grundeinheit aufgenommen sind. Ist m_D das Molekulargewicht der Grundeinheit des Cellulosederivates und m_S das des eintretenden einwertigen Substituenten, so gilt:

$$m_D = 162 + s \cdot (m_S - 1).$$

Will man angeben, wieviel Prozent eines Bestandteiles n im Cellulosederivat m_D vorhanden sind, so rechnet man:

$$\%n = s \cdot m_n \cdot 100/m_D,$$

wobei m_n Molekulargewicht des Bestandteiles n ist.

Die Umkehrung ergibt:

$$s = 162 \cdot \%n/100 \cdot m_n + \%n - \%n \cdot m_S.$$

Die Meßergebnisse

Zunächst haben wir die CMC mit DP = 510 in Wasser untersucht, die Fließkurven der beiden gemessenen Konzentrationen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Es fällt zunächst auf, daß beim Übergang von der Konzentration 2,5% auf 0,5% der Wendepunkt von $1{,}5 \cdot 10^4$ auf $4 \cdot 10^4\ \mathrm{sek}^{-1}$ ansteigt. Dies bedeutet im Lichte unserer Vorstellungen, daß sich die Teilchengröße bei der Verminderung der Konzentration ebenfalls wesentlich vermindert, woraus wir schließen können, daß wir es hier mit einer micellaren Lösung zu tun haben. Der Vergleich mit der Fließkurve derselben Substanz in 6% NaOH (Abb. 3, Kurve 2,5%) zeigt einerseits, daß im System CMC/Wasser der Wendepunkt wesentlich tiefer liegt und daß außerdem die Fließkurve viel steiler und stärker

[19] *J. Schurz, H. Streitzig* und *E. Wurz*, Mh. Chem. **87**, 520 (1956).
[20] *E. Wurz*, Österr. Chem.-Ztg. **55**, 215 (1954).

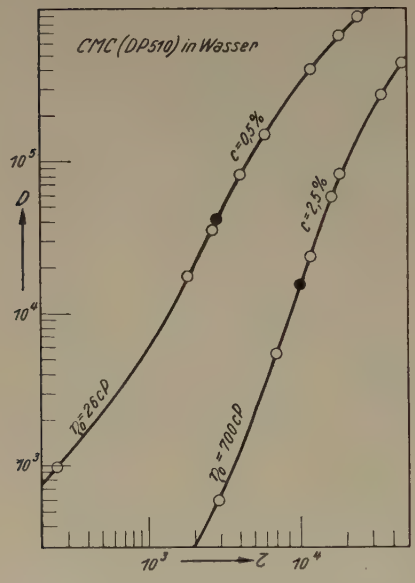


Abb. 2. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in Wasser

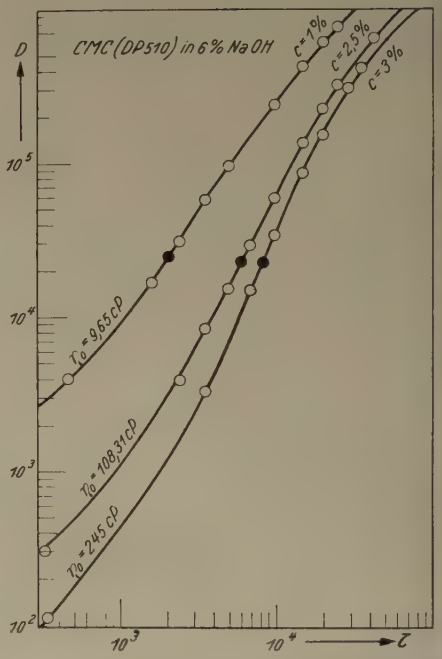


Abb. 3. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in 6% NaOH

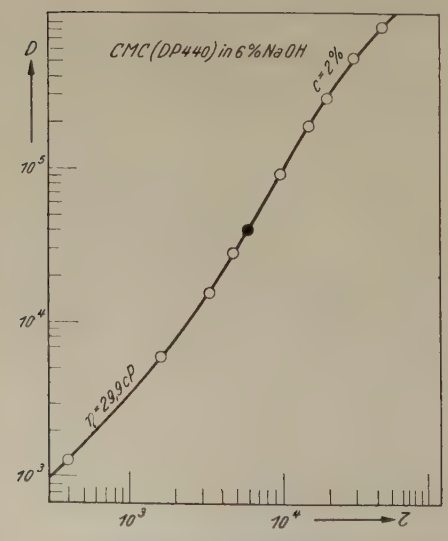


Abb. 4. Fließkurve von Carboxymethylcellulose (DP = 440) in 6% NaOH

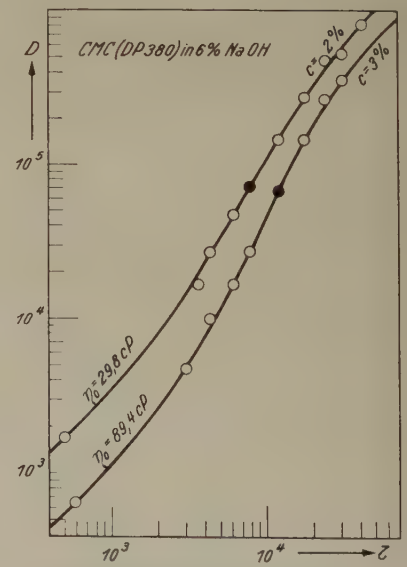


Abb. 5. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 380) in 6% NaOH

gekrümmt ist. Dies deutet darauf hin, daß die Strukturviskosität an sich höher ist, was wiederum auf gestrecktere und steifere Teilchen schließen läßt. Übrigens spiegelt sich dies auch in den η_0-Werten wieder, welche für CMC/Wasser (2,5%) 700 cP und für CMC/6% NaOH (2,5%) 108 cP sind. Wir können also aus den Fließkurven eindeutig den Schluß ziehen, daß wir in Wasser sehr starre, gestreckte Teilchen vorliegen haben, deren Größe von der Konzentration abhängt. Wasser ist daher kein günstiges Lösungsmittel für unsere Untersuchungen. Zu denselben Ergebnissen sind wir auch schon früher auf Grund der Konstanten in der Viskositätsbeziehung gelangt[19].

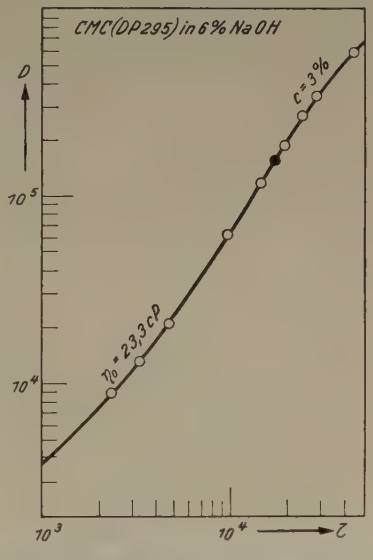


Abb. 6. Fließkurve von Carboxymethylcellulose (DP = 295) in 6% NaOH

Die Messungen in 6% NaOH erstreckten sich über alle vorhandenen Proben, wobei jeweils mehrere Konzentrationen durchgemessen wurden. Die Ergebnisse sind (auszugsweise) in Abb. 3 (DP 510), Abb. 4 (DP 440), Abb. 5 (DP 380) und Abb. 6 (DP 295) wiedergegeben. Die Tylose mit DP 115 wurde auch vermessen, doch war bei ihr die Strukturviskosität so wenig ausgeprägt, daß wir sie hier nicht zu betrachten brauchen. Zunächst sehen wir, daß in allen Fällen der Wendepunkt der Fließkurven nicht mehr von der Konzentration abhängt. Das heißt, die Teilchengröße ist sehr stabil, wir werden daraus wohl schließen dürfen, daß wir es nunmehr mit molekularen Lösungen zu tun haben. Ferner ist die Krümmung der Fließkurven etwas schwächer als bei den wäßrigen Lösungen, was, wie gesagt, auf weniger gestreckte und starre Moleküle hindeutet. Immerhin aber können wir bei allen Proben den Wendepunkt recht gut bestimmen.

Zuletzt haben wir noch bei der höchstpolymeren CMC (DP = 510) Fließkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um die Abhängigkeit der Anfangsviskosität η_0 sowie des Wendepunktes von der Meßtemperatur zu ermitteln. Die Resultate sind in Abb. 7 wiedergegeben, wir sehen, daß der Wendepunkt bei Temperaturerhöhung ebenfalls ansteigt. Dies ist insofern plausibel, als bei Temperaturerhöhung offenbar die Fließaktivierungsenergie verringert wird; ein Effekt, der rein formal einer Verkleinerung der Teilchen entspräche. Die Erhöhung von $\hat{D}$ mit steigender Temperatur entspricht aber ihrem Sinne nach

einer Teilchenverkleinerung. Darüber wird aber in einer späteren Arbeit noch Näheres auszuführen sein.

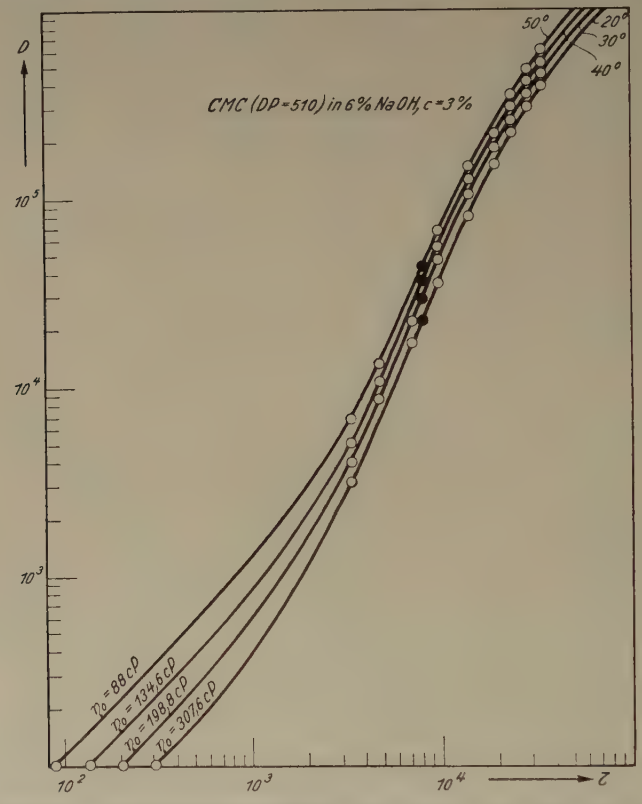


Abb. 7. Fließkurven von Carboxymethylcellulose (DP = 510) in 6% NaOH bei verschiedenen Temperaturen

Diskussion der Ergebnisse

Zunächst interessiert uns wiederum der Zusammenhang zwischen DP und $\hat{D}$. Tragen wir diese beiden Größen in doppelt logarithmischer Darstellung auf, so erhalten wir eine recht gute Gerade, wie Abb. 8 zeigt. Die Beziehung:

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}$$

ist also gut erfüllt.

Wir wollen hier a stets im Zusammenhang mit dem Molekulargewicht betrachten, handelt es sich um Polymerisationsgrade, so soll die Konstante a_P heißen. Beide Werte hängen zusammen nach $a = a_P \cdot m_D{}^b$.

Für CMC in 6% NaOH erhält man für die Konstanten folgende Werte:

$a_P = 1{,}95 \cdot 10^{13}$, $a = 2{,}83 \cdot 10^{21}$, $b = -3{,}5$ (mit $m_D = 215$, $\bar{s} = 0{,}67$).

Übrigens scheint es, daß der Wert b ein Maß für die Gestrecktheit und Steifheit der Teilchen ist, und zwar in dem Sinne, daß b um so kleiner ist, je gestreckter und steifer die Teilchen sind. Im Grenzfall des isotropen und völlig biegsamen Teilchens, das überhaupt keine Strukturviskosität mehr zeigt, wäre $b = \infty$, das heißt, die Gerade verläuft senkrecht.

Wir haben also im System CMC/6% NaOH eine weitere Stütze für den Zusammenhang zwischen Wendepunkt der Fließkurve und dem Molekulargewicht aufgefunden. Ferner haben wir kürzlich gezeigt[5], daß bei konstantem Molekulargewicht die Steigung der Fließkurve k der Konzentration proportional ist. Um dies zu prüfen, haben wir für die CMC mit DP 510 die Steigungen im Wendepunkt für die drei Konzentrationen 1%, 2,5% und 3%

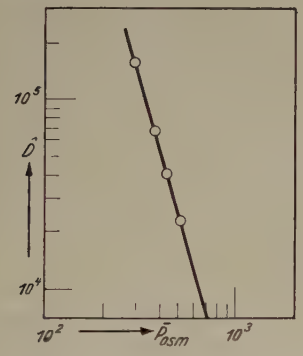


Abb. 8. $\hat{D}$ als Funktion von $\bar{P}_{osm}$ in doppelt logarithmischer Darstellung

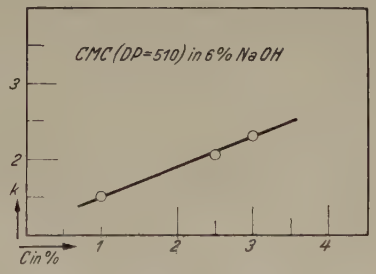


Abb. 9. Die Steigung der Fließkurven k als Funktion der Konzentration c

bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 9). Wie man sieht, ergibt sich wiederum eine Gerade, das heißt, es gilt die Beziehung: $k = A \cdot c$. Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, daß ein solcher Zusammenhang auch zu erwarten ist, wenn man Additivität der Einzelviskositäten annimmt. Die Steigung der Fließkurve k ist nämlich:

$$k = \eta' \, (dD/d\tau),$$

wobei η' die scheinbare (nicht-*Newton*sche) Viskosität des Systems ist (nach einem Vorschlag von *Meskat*[21] sollte man η' besser *mittlere Viskosität* nennen, da es ein Mittelwert aus allen über den Querschnitt der Kapillare entsprechend dem Strömungsprofil auftretenden Viskositäten ist). $dD/d\tau$ hängt nun, wie man plausibel machen kann, nicht von der Konzentration ab; daher sollte k im wesentlichen die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigen wie η'. Um dies zu prüfen, haben wir η' im Wendepunkt ($= \hat{\eta}$) ermittelt (man erhält es einfach als Quotient $\hat{\tau}/\hat{D}$) und in Abb. 11 gegen c aufgetragen. Entsprechend unseren Vorstellungen

[21] *W. Meskat*, Dechema Monographie **25**, 9 (1955).

erhalten wir wieder einen linearen Zusammenhang. Aus den Neigungen der Geraden in Abb. 9 und in Abb. 11 könnte man leicht $dD/d\tau$ errechnen. Wir haben in Abb. 11 außerdem auch noch die Anfangsviskositäten η_0 als Funktion der Konzentration aufgetragen und erhalten die typische, stark gekrümmte Kurve, die auf starke Wechselwirkungseffekte zwischen den gelösten Molekülen hindeutet, das heißt, wir befinden uns hier selbstverständlich bereits weit außerhalb des Bereiches der „hochverdünnten" Lösungen, in denen man die Einzelmoleküle als voneinander unabhängig betrachten kann.

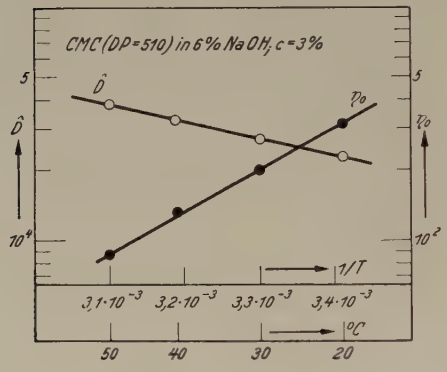


Abb. 10. Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsviskosität η_0 sowie der kritischen Schubspannung D

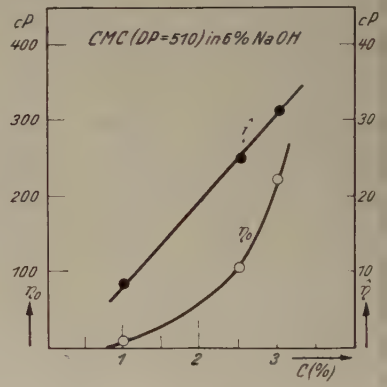


Abb. 11. Die Konzentrationsabhängigkeit der Anfangsviskosität η_0 sowie der Viskosität im Wendepunkt η

Zuletzt endlich konnten wir einen linearen Zusammenhang für die Temperaturabhängigkeit des Wendepunktes auffinden. Wir haben zu dem Zweck die Daten der Abb. 7 als $\lg \hat{D}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Abb. 10, wie wir sehen, ergibt sich eine Gerade. Über dieses Ergebnis soll ebenfalls demnächst ausführlicher gesprochen werden, hier sei nur vorausgeschickt, daß es auf Grund der Platzwechseltheorie des viskosen Fließens durchaus zu erwarten ist.

In derselben Abbildung (Abb. 10) haben wir auch die Anfangsviskosität für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen, und zwar wiederum als $\lg \eta_0$ gegen $1/T$. Auch hierbei ergibt sich einwandfrei eine Gerade, es gilt also die Beziehung

$$\eta_0 = \eta_{0,0} \cdot e^{-A/T}$$

($\eta_{0,0}$: η_0 für die Temperatur 0), wie dies nach der Platzwechseltheorie des viskosen Fließens zu erwarten ist.

Wir kommen also zur Feststellung, daß unsere rheologischen Messungen am System CMC/6% NaOH die von uns entwickelten Vorstellungen

über die molekulartheoretische Interpretation der Fließkurve voll stützen, die von uns angegebenen empirischen Beziehungen sind auch hier erfüllt. Es ist nunmehr möglich, mittels der Formel

$$\hat{D} = 2{,}83 \cdot 10^{21} \cdot M^{-3{,}5}$$

das Molekulargewicht von CMC aus Fließkurvenmessungen zu ermitteln, jedoch ist zu beachten, daß der gefundene Zusammenhang empirisch ist und daher nur für das vorliegende System (CMC/6% NaOH) und innerhalb des vermessenen Bereiches (DP $\sim$ 200 bis 500) gilt.

Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Cellulosefabrik Hinterberg, insbesondere Herrn Dr. *E. Wurz*, danken wir für die Überlassung der Substanzen und für manchen Ratschlag. Der Zellwolle Lenzing A. G. danken wir für die Beistellung von Geräten, der Österr. Gesellschaft für Holzforschung für finanzielle Unterstützung.

Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische

Von

Joseph Himpan*

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 20. Juli 1956)

Das thermische Verhalten eines aus nicht miteinander in chemische Reaktion tretenden Komponenten bestehenden Gasgemisches läßt sich quantitativ befriedigend mittels einer einfachen thermischen Zustandsgleichung beschreiben, wenn die kritischen Daten des betreffenden Gasgemisches bekannt sind. Die abgeleitete thermische Zustandsgleichung für Gasgemische wird an dem Beispiel des binären Systems C_3H_8—H_2S praktisch überprüft. Es wird eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

a) Theorie

Eine einfache thermische Zustandsgleichung für reine Stoffe, welche gleichzeitig sowohl den Flüssig- als Gaszustand zu beschreiben vermag, konnten wir kürzlich angeben[1, 2]. Zur Aufstellung dieser Zustandsgleichung brauchten wir die Meßdaten von zwei Meßpunkten, nämlich des kritischen Punktes und eines im Flüssiggebiet gelegenen zweiten Meßpunktes, z. B. des gewöhnlichen Schmelzpunktes. Die Kenntnis der Meßdaten des kritischen Punktes allein war also schon beim einfachen Fall der Beschreibung reiner Stoffe mittels einer Zustandsgleichung nicht ausreichend.

Bei Stoffgemischen wird das Problem noch weit komplizierter. Stoffgemische zeigen im Flüssigzustand Mehrphasenbildung, Entmischungserscheinungen, verschiedene Konzentration des gesättigten Flüssigzustandes gegenüber dem gesättigten Gaszustand, alles selbst wieder in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der einzelnen Mischpartner.

* 29—31, Rue Dante, Savigny s/Orge (Seine & Oise), France.

[1] *J. Himpan*, Mh. Chem. **86**, 259 (1955).

[2] *J. Himpan*, Mh. Chem. **86**, 491 (1955).

Angesichts aller dieser Tatsachen müssen wir darauf verzichten, eine thermische Zustandsgleichung aufzustellen, welche gleichzeitig den Flüssig- und Gaszustand von Stoffgemischen zu beschreiben vermag. Wir müssen uns darauf beschränken, lediglich das thermische Verhalten des Gaszustandes von Stoffgemischen, welche aus nicht miteinander reagierenden Komponenten bestehen, mittels einer thermischen Zustandsgleichung quantitativ befriedigend beschreiben zu können. Unter dieser Voraussetzung wird allerdings unser Problem sofort sehr einfach. Wir benötigen nämlich dann hierfür nur die Meßdaten des kritischen Punktes der betrachteten Gasmischung.

Früher einmal schon leiteten wir eine thermische Zustandsgleichung zur befriedigenden quantitativen Beschreibung des Gaszustandes reiner Stoffe ab[3, 4]. Es hat sich nun herausgestellt, daß dieselbe Form der Zustandsgleichung ebenfalls das Verhalten von Gasgemischen quantitativ befriedigend darzustellen vermag. Diese Zustandsgleichung lautet:

$$\left[p + \frac{3\,V_c^2\,p_c\,T_c}{f_1\,V\,(TV - f_2\,V_c\,T_c/3)}\right][V - f_1\,V_c/3] = RT \tag{1}$$

sowie deren reduzierte Form:

$$\left[\pi + \frac{3}{f_1\,\Omega\,(\tau\,\Omega - f_2/3)}\right][\Omega - f_1/3] = s\,\tau. \tag{2}$$

In Gl. (1) und (2) bedeuten: p, V, T die einfachen thermischen Zustandsgrößen; p_c, V_c, T_c die kritischen Daten der Gasmischung; π, Ω, τ die reduzierten einfachen thermischen Zustandsgrößen ($\pi = p/p_c$, $\Omega = V/V_c$, $\tau = T/T_c$). f_1 und f_2 hängen nur vom kritischen Faktor s ($s = R\,T_c/p_c\,V_c$) ab, und zwar wie folgt:

$$f_1 = 3 - 2\,s + \sqrt[3]{\frac{s}{2}\left(2\,s^2 - 9\,s + 27 + \sqrt{27\,(3\,s^2 - 14\,s + 27)}\right)} + \\ + \sqrt[3]{\frac{s}{2}\left(2\,s^2 - 9\,s + 27 - \sqrt{27\,(3\,s^2 - 14\,s + 27)}\right)}, \tag{3}$$

$$f_2 = 6 - s - \sqrt[3]{\frac{s}{2}\left(2\,s^2 - 9\,s + 27 + \sqrt{27\,(3\,s^2 - 14\,s + 27)}\right)} - \\ - \sqrt[3]{\frac{s}{2}\left(2\,s^2 - 9\,s + 27 - \sqrt{27\,(3\,s^2 - 14\,s + 27)}\right)}. \tag{4}$$

Die Beziehungen (3) und (4) ergeben sich aus der Voraussetzung, daß die Zustandsgleichung (1) in Übereinstimmung mit der Erfahrung im kritischen Punkt folgende Eigenschaften besitzt: 1. mit den Meßwerten identisch ist und ihre kritische Isotherme dort 2. eine horizontale Tangente und 3. einen Wendepunkt hat. Wegen Ableitung der Formeln (3) und (4) verweisen wir auf Anm. 3.

[3] *J. Himpan*, Z. Physik **131**, 17 (1951).
[4] *J. Himpan*, Z. Physik **141**, 566 (1955).

Tabelle 1. Numerische Werte der Konstanten f_1 in Abhängigkeit von s

s	,000	,010	,020	,030	,040	,050	,060	,070	,080	,090
3,0	0,7798	0,7740	0,7683	0,7627	0,7571	0,7515	0,7460	0,7405	0,7351	0,7297
3,1	0,7244	0,7191	0,7139	0,7087	0,7036	0,6985	0,6934	0,6884	0,6834	0,6785
3,2	0,6736	0,6687	0,6639	0,6591	0,6544	0,6497	0,6451	0,6405	0,6359	0,6313
3,3	0,6268	0,6224	0,6180	0,6136	0,6092	0,6049	0,6006	0,5964	0,5922	0,5881
3,4	0,5839	0,5798	0,5758	0,5718	0,5678	0,5638	0,5599	0,5560	0,5522	0,5484
3,5	0,5446	0,5408	0,5371	0,5334	0,5297	0,5261	0,5225	0,5189	0,5154	0,5119
3,6	0,5084	0,5050	0,5016	0,4982	0,4948	0,4915	0,4882	0,4849	0,4817	0,4785
3,7	0,4753	0,4721	0,4690	0,4659	0,4628	0,4597	0,4567	0,4537	0,4507	0,4477
3,8	0,4448	0,4419	0,4390	0,4362	0,4334	0,4306	0,4278	0,4250	0,4223	0,4196
3,9	0,4169	0,4122	0,4116	0,4090	0,4064	0,4038	0,4012	0,3987	0,3962	0,3937
4,0	0,3912	0,3887	0,3863	0,3839	0,3815	0,3791	0,3768	0,3744	0,3721	0,3698
4,1	0,3675	0,3653	0,3631	0,3608	0,3586	0,3564	0,3543	0,3521	0,3500	0,3479
4,2	0,3458	0,3437	0,3416	0,3396	0,3376	0,3356	0,3336	0,3316	0,3296	0,3277
4,3	0,3257	0,3238	0,3219	0,3200	0,3182	0,3163	0,3145	0,3126	0,3108	0,3090
4,4	0,3072	0,3055	0,3037	0,3020	0,3002	0,2985	0,2968	0,2951	0,2934	0,2918
4,5	0,2901	0,2885	0,2869	0,2853	0,2837	0,2821	0,2805	0,2790	0,2774	0,2759
4,6	0,2743	0,2728	0,2713	0,2698	0,2683	0,2669	0,2654	0,2640	0,2625	0,2611
4,7	0,2597	0,2583	0,2569	0,2555	0,2541	0,2528	0,2514	0,2501	0,2488	0,2474
4,8	0,2461	0,2448	0,2435	0,2423	0,2410	0,2397	0,2385	0,2372	0,2360	0,2348
4,9	0,2335	0,2323	0,2311	0,2300	0,2288	0,2276	0,2264	0,2253	0,2241	0,2230
5,0	0,2218	0,2207	0,2196	0,2185	0,2174	0,2163	0,2152	0,2141	0,2131	0,2120
5,1	0,2109	0,2099	0,2089	0,2078	0,2068	0,2058	0,2048	0,2038	0,2028	0,2018
5,2	0,2008	0,1998	0,1989	0,1979	0,1970	0,1960	0,1951	0,1941	0,1932	0,1923
5,3	0,1913	0,1904	0,1895	0,1886	0,1877	0,1868	0,1859	0,1851	0,1842	0,1834
5,4	0,1825	0,1816	0,1808	0,1800	0,1791	0,1783	0,1775	0,1767	0,1758	0,1750
5,5	0,1742	0,1734	0,1727	0,1719	0,1711	0,1703	0,1695	0,1688	0,1680	0,1673
5,6	0,1665	0,1658	0,1650	0,1643	0,1636	0,1628	0,1621	0,1614	0,1607	0,1600
5,7	0,1593	0,1586	0,1579	0,1572	0,1565	0,1558	0,1551	0,1545	0,1538	0,1531
5,8	0,1524	0,1518	0,1511	0,1505	0,1498	0,1492	0,1486	0,1479	0,1473	0,1467
5,9	0,1460	0,1454	0,1448	0,1442	0,1436	0,1430	0,1424	0,1418	0,1412	0,1406

Tabelle 2. Numerische Werte der Konstanten f_2 in Abhängigkeit von s

s	,000	,010	,020	,030	,040	,050	,060	,070	,080	,090
3,0	— 0,7798	— 0,8040	— 0,8283	— 0,8527	— 0,8771	— 0,9015	— 0,9260	— 0,9505	— 0,9751	— 0,9997
3,1	— 1,0244	— 1,0491	— 1,0739	— 1,0987	— 1,1236	— 1,1485	— 1,1734	— 1,1984	— 1,2234	— 1,2485
3,2	— 1,2736	— 1,2987	— 1,3239	— 1,3491	— 1,3744	— 1,3997	— 1,4251	— 1,4504	— 1,4759	— 1,5013
3,3	— 1,5268	— 1,5524	— 1,5780	— 1,6036	— 1,6292	— 1,6549	— 1,6806	— 1,7064	— 1,7322	— 1,7581
3,4	— 1,7839	— 1,8098	— 1,8358	— 1,8618	— 1,8878	— 1,9138	— 1,9399	— 1,9660	— 1,9922	— 2,0184
3,5	— 2,0446	— 2,0708	— 2,0971	— 2,1234	— 2,1497	— 2,1761	— 2,2025	— 2,2289	— 2,2554	— 2,2819
3,6	— 2,3084	— 2,3350	— 2,3616	— 2,3882	— 2,4148	— 2,4415	— 2,4682	— 2,4949	— 2,5217	— 2,5485
3,7	— 2,5753	— 2,6021	— 2,6290	— 2,6559	— 2,6828	— 2,7097	— 2,7367	— 2,7637	— 2,7907	— 2,8177
3,8	— 2,8448	— 2,8719	— 2,8990	— 2,9262	— 2,9534	— 2,9806	— 3,0078	— 3,0350	— 3,0623	— 3,0896
3,9	— 3,1169	— 3,1422	— 3,1716	— 3,1990	— 3,2264	— 3,2538	— 3,2812	— 3,3087	— 3,3362	— 3,3637
4,0	— 3,3912	— 3,4187	— 3,4463	— 3,4739	— 3,5015	— 3,5291	— 3,5568	— 3,5844	— 3,6121	— 3,6398
4,1	— 3,6675	— 3,6953	— 3,7231	— 3,7508	— 3,7786	— 3,8064	— 3,8343	— 3,8621	— 3,8900	— 3,9179
4,2	— 3,9458	— 3,9737	— 4,0016	— 4,0296	— 4,0576	— 4,0856	— 4,1136	— 4,1416	— 4,1696	— 4,1977
4,3	— 4,2257	— 4,2538	— 4,2819	— 4,3100	— 4,3382	— 4,3663	— 4,3945	— 4,4226	— 4,4508	— 4,4790
4,4	— 4,5072	— 4,5355	— 4,5637	— 4,5920	— 4,6202	— 4,6485	— 4,6768	— 4,7051	— 4,7334	— 4,7618
4,5	— 4,7901	— 4,8185	— 4,8469	— 4,8753	— 4,9037	— 4,9321	— 4,9605	— 4,9890	— 5,0174	— 5,0459
4,6	— 5,0743	— 5,1028	— 5,1313	— 5,1598	— 5,1883	— 5,2169	— 5,2454	— 5,2740	— 5,3025	— 5,3311
4,7	— 5,3597	— 5,3883	— 5,4169	— 5,4455	— 5,4741	— 5,5028	— 5,5314	— 5,5601	— 5,5888	— 5,6174
4,8	— 5,6461	— 5,6748	— 5,7035	— 5,7323	— 5,7610	— 5,7897	— 5,8185	— 5,8472	— 5,8760	— 5,9048
4,9	— 5,9335	— 5,9623	— 5,9911	— 6,0200	— 6,0488	— 6,0776	— 6,1064	— 6,1353	— 6,1641	— 6,1930
5,0	— 6,2218	— 6,2507	— 6,2796	— 6,3085	— 6,3374	— 6,3663	— 6,3952	— 6,4241	— 6,4531	— 6,4820
5,1	— 6,5109	— 6,5399	— 6,5689	— 6,5978	— 6,6268	— 6,6558	— 6,6848	— 6,7138	— 6,7428	— 6,7718
5,2	— 6,8008	— 6,8298	— 6,8589	— 6,8879	— 6,9170	— 6,9460	— 6,9751	— 7,0041	— 7,0332	— 7,0623
5,3	— 7,0913	— 7,1204	— 7,1495	— 7,1786	— 7,2077	— 7,2368	— 7,2659	— 7,2951	— 7,3242	— 7,3534
5,4	— 7,3825	— 7,4116	— 7,4408	— 7,4700	— 7,4991	— 7,5283	— 7,5575	— 7,5867	— 7,6158	— 7,6450
5,5	— 7,6742	— 7,7034	— 7,7327	— 7,7619	— 7,7911	— 7,8203	— 7,8495	— 7,8788	— 7,9080	— 7,9373
5,6	— 7,9665	— 7,9958	— 8,0250	— 8,0543	— 8,0836	— 8,1128	— 8,1421	— 8,1714	— 8,2007	— 8,2300
5,7	— 8,2593	— 8,2886	— 8,3179	— 8,3472	— 8,3765	— 8,4058	— 8,4351	— 8,4645	— 8,4938	— 8,5231
5,8	— 8,5524	— 8,5818	— 8,6111	— 8,6405	— 8,6698	— 8,6992	— 8,7286	— 8,7579	— 8,7873	— 8,8167
5,9	— 8,8460	— 8,8754	— 8,9048	— 8,9342	— 8,9636	— 8,9930	— 9,0224	— 9,0518	— 9,0812	— 9,1106

Bei Kenntnis der kritischen Daten p_c, V_c, T_c der zu untersuchenden Gasmischung ist also Gl. (1) vollständig hinsichtlich ihrer darin enthaltenen Konstanten bestimmt. Zur bequemen praktischen Handhabung der Gl. (1) bringen wir in Tabelle 1 und 2 die numerischen Größen von f_1 und f_2 in Abhängigkeit von s.

b) Praktisches Beispiel

Wir überprüfen die Zustandsgleichung (1) quantitativ am binären System H_2S—C_3H_8. Dieses wurde u. a. von *Kay* und *Rambosek*[5] unter-

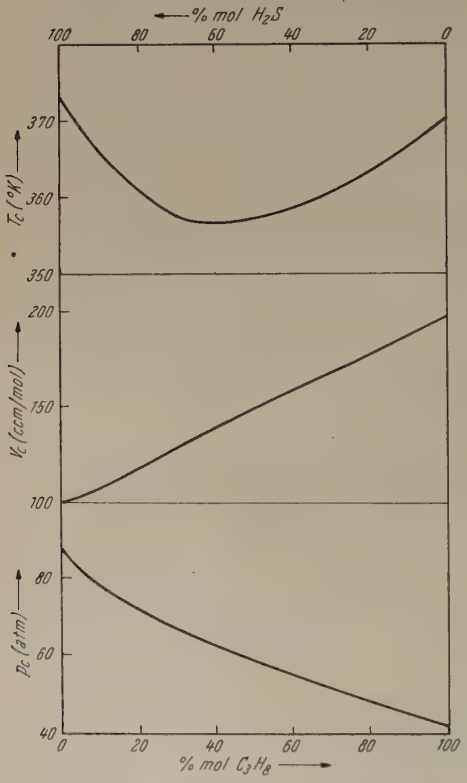


Abb. 1. Kritische Daten des binären Systems $H_2S-C_3H_8$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

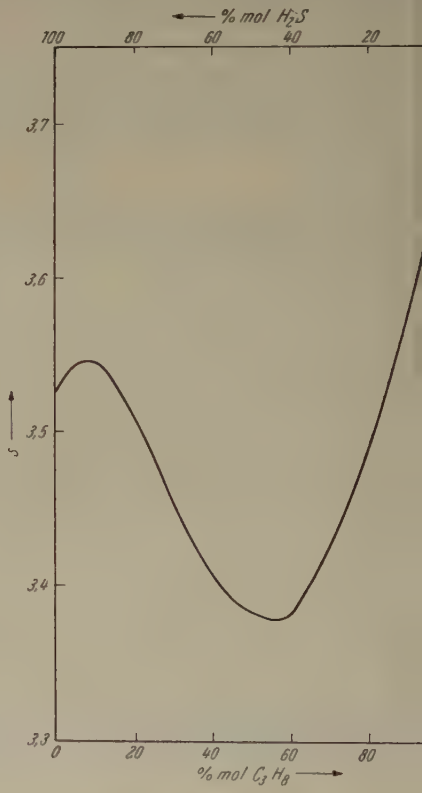


Abb. 2. Kritischer Faktor des binären Systems $H_2S-C_3H_8$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

sucht, welche Messungen über dessen gesättigten Flüssig- und Gaszustand durchführten, während *Deschner*[6] reines Propan untersuchte. Wir ent-

[5] *W. B. Kay* und *G. M. Rambosek*, Ind. Eng. Chem. **45**, 221 (1953).
[6] *N. N. Deschner*, Ind. Eng. Chem. **32**, 836 (1940).

Tabelle 3. Kritische Daten und kritischer Faktor des binären Systems H_2S—C_3H_8 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

% mol C_3H_8	% mol H_2S	M	p_c atm	V_c ccm/mol	T_c °K	s
0,00	100,00	34,082	88,26	98,36	373,08	3,526
32,45	67,55	37,330	65,07	130,92	356,94	3,438
56,58	43,42	39,746	55,91	155,49	357,79	3,377
83,67	16,33	42,459	47,29	179,69	364,08	3,516
100,00	0,00	44,094	41,94	196,85	370,00	3,677

nehmen aus der Arbeit dieser Autoren die in Tabelle 3 wiedergegebenen kritischen Daten, aus welchen wir den jeweiligen kritischen Faktor s

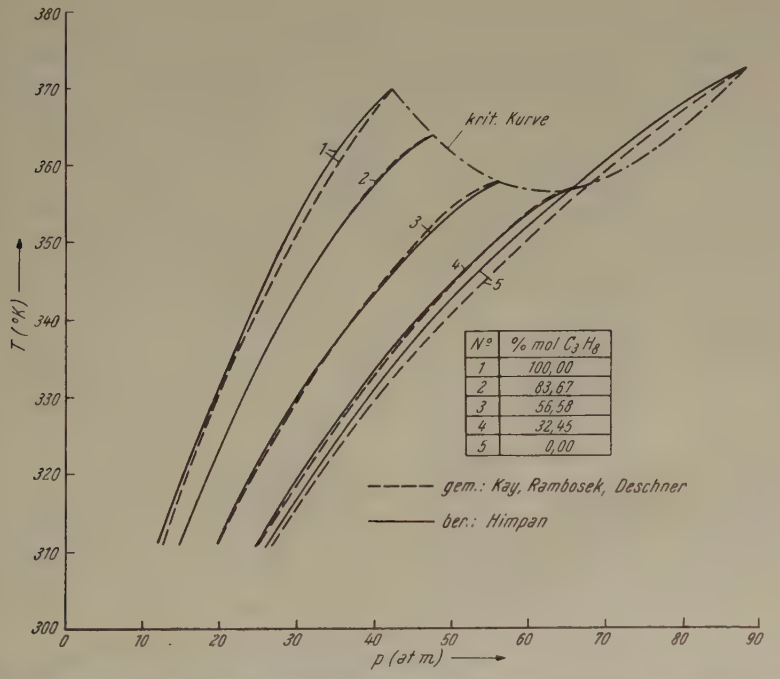


Abb. 3. Gesättigter Dampf- und Flüssigzustand des binären Systems $H_2S-C_3H_8$ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

berechnet haben. Übersichtlicher ist die graphische Darstellung dieser Meßwerte. Man erkennt aus Abb. 1, daß nur V_c sich einigermaßen durch eine lineare Gesetzmäßigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis darstellen lassen würde, während p_c und T_c ein verwickelteres Verhalten zeigen. Eine noch komplexere Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zeigt der aus den kritischen Daten resultierende kritische Faktor (Abb. 2),

der sogar ein Maximum und ein Minimum innerhalb des Mischungsintervalles aufweist. Doch gerade dieses komplexe Verhalten des kritischen Faktors ist der Schlüssel dafür, so manche Besonderheiten von Gasmischungen durch unsere einfache Zustandsgleichung quantitativ beschreiben zu können.

Im Besitze der Tabellen 1, 2 und 3 können wir jetzt für die verschiedenen Mischungsverhältnisse die zugehörigen Zustandsgleichungen

Tabelle 4. Gesättigter Gas- und Flüssigzustand des binären H_2S—C_3H_8 bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

% mol	T °K	V (ccm/mol)		p (atm)			
		gemessen		gemessen		berechnet	
		Taup.	Blasenp.	Taup.	Blasenp.	Taup.	Blasenp.
	310,94	1645		12,87	12,87	11,85	
	322,05	1147		16,53	16,53	16,13	
	333,16	848,0	101,60	20,93	20,93	20,66	3,08
100,00 C_3H_8	344,27	657,9	108,77	26,16	26,16	25,35	22,17
0,00 H_2S	355,38	496,4	120,17	32,31	32,31	31,03	29,58
	366,49	318,7	139,40	39,50	39,50	38,78	39,94
	370,00	196,85	196,85	41,94	41,94	41,94	41,94
	310,94	1299		14,83		14,84	
	322,05	981,7		19,22		19,11	
	333,16	736,3		24,29		24,37	
83,67 C_3H_8	344,27	556,9	103,02	30,42	33,82	30,42	28,03
16,33 H_2S	355,38	393,3	115,95	37,97	40,96	38,28	40,45
	360,94	311,8	129,81	42,66	44,98	43,08	45,37
	364,08	179,69	179,69	47,29	47,29	47,29	47,29
	310,94	992,5		19,87		19,89	
	322,05	740,7		25,48		25,02	
56,58 C_3H_8	333,16	545,3	84,86	32,32	36,57	32,14	27,1
43,42 H_2S	344,27	395,1	92,76	40,59	44,43	40,72	43,2
	355,38	256,3	111,57	50,90	52,33	51,80	54,92
	357,79	155,49	155,49	55,91	55,91	55,91	55,91
	310,94	739,8		25,18		24,73	
	322,05	557,5		32,05		31,57	
32,45 C_3H_8	333,16	419,9	71,44	40,22	41,64	39,62	32,65
67,55 H_2S	344,27	305,4	79,00	49,95	51,10	49,51	50,77
	355,38	197,5	95,43	61,51	62,19	61,95	64,73
	356,94	130,92	130,92	65,07	65,07	65,07	65,07
	310,94	733,7	45,61	26,85	26,85	26,03	
	322,05	564,4	47,71	34,23	34,23	33,08	
	333,16	433,3	50,28	42,98	42,98	41,52	
0,00 C_3H_8	344,27	332,5	53,59	53,18	53,18	51,38	30,96
100,00 H_2S	355,38	248,0	58,21	65,08	65,08	63,31	57,35
	366,49	174,0	66,49	79,97	78,97	77,57	79,18
	373,08	98,35	98,36	88,26	88,26	88,26	88,26

aufstellen. Wir haben das getan, darin die gemessenen Volumina eingesetzt und hernach die zugehörigen Drucke berechnet. Ein Vergleich mit den so berechneten Drucken und den gemessenen Drucken ergab überall für das Gasgebiet eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung (Tabelle 4 und Abb. 3). Da also der gesättigte Gaszustand der betrachteten Stoffmischung (mithin jene Stellen, wo die Besonderheiten einer realen Gasmischung am stärksten hervortreten) von unserer Zustandsgleichung befriedigend wiedergegeben wird, wird dies daher auch für andere Zustandsgebiete der Gasmischung der Fall sein.

Übrigens haben wir mittels unserer Zustandsgleichung auch einige Punkte des Flüssigzustandes berechnet. In der Umgebung des kritischen Punktes erzielt man noch befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung, doch werden die berechneten Punkte des Flüssiggebietes rasch ungenau, je weiter man sich aus dem kritischen Gebiet entfernt (vgl. hierzu Tabelle 4). Demnach kann die Zustandsgleichung (1) nicht auch für die Berechnung des Flüssigzustandes einer Stoffmischung verwendet werden, worauf nochmals besonders hingewiesen sei. Deren Anwendbarkeit ist im allgemeinen allein auf den Gaszustand von Stoffmischungen beschränkt. Dort gestattet sie aber nicht nur die Berechnung der p-V-T-Data, sondern auch die von abgeleiteten thermodynamischen Größen, wie etwa spezifische Wärmen, Enthalpie, Entropie usw. Wir werden darauf in einer späteren Arbeit noch zurückkommen.

Über zeolithische Germanate mit einwertigen Kationen

Von

A. Wittmann und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 24. Juli 1956)

Die den Alkaligermanaten der Formel $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ entsprechenden Verbindungen des Silbers und des Thalliums werden hergestellt. Sie besitzen wie jene gleiche Struktur mit fast denselben Gitterkonstanten: $a_w = 7{,}65$ bzw. $7{,}68\ kX\ E.$ Die Thalliumverbindung zeigt Austauschereigenschaften. Es wird nachgewiesen, daß es sich bei dem in der Literatur beschriebenen Tl- bzw. K-Pentagermanat um obige zeolithische Verbindungen handelt. Mittels Differential-Thermoanalysen erhält man einen Einblick in die Art der verschiedenen Wasserbindungen. Die Frage der Germaniumsäure wird auf Grund der hier nachgewiesenen Verbindungen sowie an Hand schon bekannter Befunde erörtert.

Wie vor einiger Zeit berichtet, bilden sich in GeO_2-haltigen Lösungen bzw. Suspensionen[1] bei Gegenwart von Alkaliionen sehr leicht kristalline Phasen mit Zeolithcharakter. Diesen Verbindungen konnte die Formel $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ zugeordnet werden. In wäßrigem Milieu sind die Alkaliionen austauschbar[2, 3].

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die sich einerseits mit der Darstellung weiterer analoger Verbindungen sowie andrerseits mit strukturellen und thermischen Fragen dieser Zeolithe beschäftigen.

[1] Über den Lösungszustand von GeO_2 in Wasser ist man noch immer nicht genügend unterrichtet. Siehe z. B. *E. Gastinger* in Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. III, S. 623. Springer-Verlag. 1955.

[2] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **84**, 701 (1953).

[3] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

Isotype Verbindungen des Thalliums und Silbers

Es war naheliegend, das Alkaliion durch andere einwertige Ionen zu ersetzen. Auf Grund der Alkaliähnlichkeit des Tl^+-Ions wurde zunächst die Darstellung der Thalliumverbindung versucht. Mit Hilfe des hohen Streuvermögens dieses Ions sollte außerdem eine weitere Schärfung für die Lage der einwertigen Ionen im Zeolithgerüst angestrebt werden. Wie bei der Darstellung der genannten Alkaliverbindungen gingen wir von einer kristallin erstarrten Schmelze ($1\ Tl_2O : 1\ GeO_2$) aus. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Tl-Germanatschmelze extrahierten

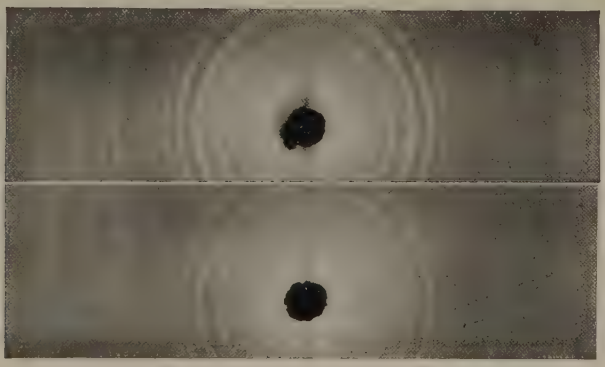


Abb. 1. Pulveraufnahmen des $Cs_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ und $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ (CuKα-Strahlung)

wir rund 3 g im Soxhlet. Das im Kolben anfallende Hydrolysenprodukt ist nach Trocknung bei 60° C ein weißes, feinkristallines Pulver.

Das Röntgenogramm des so gewonnenen Pulvers zeigt vollkommene Isotypie mit der bereits beschriebenen Alkaligermanatstruktur. Insbesondere stimmt das Diagramm bezüglich der Intensitäten mit demjenigen des $Cs_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ weitgehend überein. In Abb. 1 sind Pulveraufnahmen der Cs- und Tl-Verbindung wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten wird bei der Tl-Verbindung erreicht, wenn man für den freien Parameter der Tl^+-Ionen 0,400 wählt (Tabelle 1). Die Verteilung der Tl^+-Ionen über einen großen Bereich längs der Würfelkante steht im Einklang mit der Tendenz der größeren Ionen, sich vorzugsweise gegen die Wassermolekeln in den tetraedrischen Lücken des Zeolithgerüstes zu verlagern. Wie schon betont, ist die Verteilung der Metallionen in den zeolithischen Kanälen als eine statistische aufzufassen. Eine statistische Verteilung scheint auch dem Hydrogenwasserstoff zuzukommen, dessen Lage zunächst fest in $^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2$ angenommen wurde. Dabei dürften aber die in der Nähe dieses Platzes liegenden Sauerstoffanionen für den Aufenthalt des Wasserstoffs besonders bevorzugt sein.

Tabelle 1. Intensitätsberechnung für $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ (CrK_α-Strahlung).

Gitterkonstante $a_w = 7{,}68\,kXE$, Röntgen- und pykometrische Dichte = 5,29

Index	Int. ber.	Int. beob.	Index	Int. ber.	Int. beob.
(100)	14,3	ss	(430) }	5,8	ss
(110)	8,4	sss	(500) }		
(111)	33,8	m	(431) }	4,6	sss
(200)	65,5	mst	(510) }		
(210)	6,7	ss	(333) }	2,4	sss
(211)	65,7	mst	(511) }		
(220)	64,8	mst	(432) }	3,4	sss
(221) }	15,2	ms	(520) }		
(300) }			(521)	5,3	ss
(310)	15,5	ms	(440)	18,2	m
(311)	8,9	ss	(441) }	11,2	ms
(222)	15,7	ms	(522) }		
(320)	3,8	sss	(433) }	7,1	s
(321)	7,1	ss	(530) }		
(400)	0,6	—	(531)	4,1	sss
(322) }	4,6	ss	(442) }	15,9	ms
(410) }			(600) }		
(330) }	22,6	m	(610)	0,9	—
(411) }			(532) }	8,2	s
(331)	3,1	sss	(611) }		
(420)	22,2	m	(620)	18,7	m
(421)	2,5	—	(443) }	9,1	s
(332)	2,2	—	(540) }		
(422)	14,7	ms	(621) }		
			(541)	7,1	s
			(533)	2,9	—

Auch die Tl-Verbindung läßt sich in ammoniakalischer Lösung (25%) in das entsprechende Ammoniumhydrogengermanat-Hydrat überführen, was man am Stärkerwerden der (100)-Interferenz unmittelbar erkennen kann.

In einer kürzlich referierten Arbeit von *A. Tchakirian* und *W. Wallace*[4] wird ein $Tl_2Ge_5O_{11}$ beschrieben, das entsprechend früher geäußerten Ansichten ein Salz der Pentagermaniumsäure sein soll. Fügt man, den Angaben dieser Autoren folgend, zu einer etwa 0,5%igen GeO_2-Lösung in der Kälte gesättigte Lösungen von Thallium(I)-chlorid oder Thallium(I)-nitrat und stellt mit wenigen Tropfen einer NH_3-Lösung auf einen pH-Wert von ungefähr 9,2 ein, so bildet sich nach kurzer Zeit ein feiner, weißer Niederschlag, der röntgenamorph ist. Nach mehrtägigem Stehen des Niederschlages zeigt das Röntgenogramm des im Exsikkator über Silikagel getrockneten Pulvers bereits einige diffuse Beugungsringe

[4] *A. Tchakirian* und *W. Wallace*, Bull. soc. chim. France **21**, 1067 (1954).

die gerade den stärksten Interferenzen des $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ entsprechen. Bereits kurzes Erhitzen der Lösung (Wasserbad) unmittelbar nach der Fällung liefert ein gut kristallines Produkt, dessen Debyeogramm nunmehr vollständig mit dem in Tabelle 1 ausgewerteten übereinstimmt.

Im übrigen wird erwähnt[4], daß für die Zusammensetzung der Tl-Verbindung die Formulierung $Tl_2Ge_5O_{11}$ nur angenähert gültig ist; deshalb wurde die Analyse an einem Produkt wiederholt, das aus einer Tl-Germanatschmelze mit nachfolgender Hydrolyse gewonnen wurde. Das Ge wurde als Germano-Dodekawolframsäure-Oxychinolin-Komplex[5], das Tl als Tl(I)-jodid bestimmt. Die gefundenen Analysenwerte sind mit der Formel $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ gut verträglich.

Ber. GeO_2 50,5, Tl_2O 43,9, H_2O 5,6.
Gef. GeO_2 50,0, Tl_2O 45,0, H_2O 4,9.

Aber auch die von *A. Tchakirian* und *W. Wallace* analytisch ermittelten Werte führen sehr genau auf ein Verhältnis: Ge/Tl = 2,33; passen demnach zu der von uns aufgestellten Formel besser als zu einem Pentagermanat[6].

In analoger Weise muß das von *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*[7] beschriebene $K_2Ge_5O_{11}$ als $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ formuliert werden. Es wird dargestellt durch Vereinigen einer GeO_2-Lösung mit einer 2 m KCl- oder KNO_3-Lösung bei einem pH-Wert von 9,2. Nach kurzem Erwärmen der Lösung erhält man einen kristallinen, weißen Niederschlag; seine Pulveraufnahme ist identisch mit jener von $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$.

Es braucht nicht weiter ausgeführt werden, daß in gleicher Art die Li-, Na- und Rb-Verbindung hergestellt und in obiger Weise identifiziert werden konnten.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß nach *G. Carpéni* in einer wäßrigen Suspension des „$K_2Ge_5O_{11}$" sich ein pH von 9,2 einstellt. Dieser Wert fällt gleichzeitig mit dem Löslichkeitsminimum des K-Germanats in einer 2 m KCl-Lösung zusammen. Aus der Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH entnimmt man ein Minimum im Bereich von $8{,}0 < \text{pH} < 10{,}2$. Dies steht im Einklang mit Versuchen ganz anderer Art, die von *D. A. Everest* und *J. F. Salmon*[8] durchgeführt wurden. Die Adsorption von wäßrigen GeO_2-Lösungen (31 bis 33 mmol/l) an Austauschern (Amberlite IRA 400) zeigt nämlich das Maximum bei einem pH $\sim$ 9.

---

[5] *F. Hecht* und *G. Bartelmus*, Mikrochem. **36/37**, 466 (1950).

[6] Der nach der Trocknung noch verbleibende Wassergehalt wurde dabei offensichtlich nicht berücksichtigt.

[7] *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 1094 (1948).

[8] *D. A. Everest* und *J. F. Salmon*, J. Chem. Soc. London **1954**, 2440.

Unter Berücksichtigung aller dieser Befunde können auch die Neutralisationskurven (wäßrige GeO_2-Lösung mit KOH) einen Hinweis auf die neue Formel geben. Wählt man an Stelle des isohydrischen Punktes bei pH = 8,85 den Wert von 9,1, so gelangt man auf Grund eines Mittelwertes für die verschieden konzentrierten GeO_2-Lösungen (in 2 m KCl) auf der Neutralisationskurve (KOH) ebenfalls zu einem Verhältnis Ge/Tl = 2,3 bis 2,4[9]. In anderen Arbeiten über die „Pentagermanate", die einen Nachweis des $Ge_5O_{11}^{2-}$-Ions mittels Löslichkeits- und kryoskopischer Messungen zum Ziele haben, wird der Kondensationsgrad auf 2 Mole Alkali immer nur angenähert mit 5 angegeben[10].

Das Silberhydrogengermanat-Hydrat. Zur Herstellung der analogen Silberverbindung wurde der Weg des Austausches der NH_4^+-Ionen durch Ag^+-Ionen aus einer 1 n $AgNO_3$-Lösung gewählt, da die Bildung des Silbergermanats durch Zusammenschmelzen der Oxyde bei Normaldruck infolge der Dissoziation des Sauerstoffs aus Ag_2O gestört wird. Die Bildung des $Ag_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ läßt sich wieder röntgenographisch aus der Isotypie eindeutig nachweisen. Wie bereits ausgeführt, sind die verschiedenen Zeolithe hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten praktisch gleich, was aus der Natur der Gerüststruktur unmittelbar folgen muß. Die Gitterkonstante der Silberverbindung beträgt 7,65 *k X E*.

Thermochemische Messungen

Wegen der verschiedenartigen Wasserbindung in diesen Verbindungen war eine Untersuchung mittels Differential-Thermoanalyse (DTA) von Interesse[11]. Es wurden rund 0,4 g in einem Ni-Tiegel eingesetzt; die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°/min. Abb. 2 gibt den Verlauf der DTA für die Li-, Na-, K- und NH_4-Verbindung wieder, Abb. 3 jene der Tl-Verbindung. Man erkennt in Abb. 2 während einer ersten Periode (bis etwa 200° C) eine endotherme Reaktion, die mit dem Austreiben des Adsorptionswassers, vor allem aber des Hydratwassers (festes Zeolithwasser) verknüpft ist. Nach dem breiten Minimum, das besonders beim Kalium- und Ammoniumgermanat zu Tage tritt, schließt sich oberhalb 300° C ein relativ scharfes Minimum an (stark endotherme Reaktion), das bei den einzelnen Alkaligermanaten bemerkenswert wenig um diese Temperatur streut. In diesem Bereich beginnt das Zeolithgerüst unter Austritt des Hydrogenwassers zusammenzubrechen. Abhängig vom jeweiligen Alkaliion findet zwischen 550 und 660° C eine exotherme Reaktion statt

[9] *G. Carpéni*, Bull. soc. chim. France **15**, 631 (1948).

[10] *M. Lourijsen-Teyssedre*, Bull. soc. chim. France **22**, 1120 (1955).

[11] Für die Aufnahme der DTA-Kurven sei hier Frau Dr. *M. Fendrich* und Herrn Dr. *P. Wieden* vom Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Wien bestens gedankt.

welche im Falle der Na- bzw. K-Verbindung der Bildung des Tetragermanats $M_2Ge_4O_9$ zukommt. Die schon früher beobachtete, allmäh-

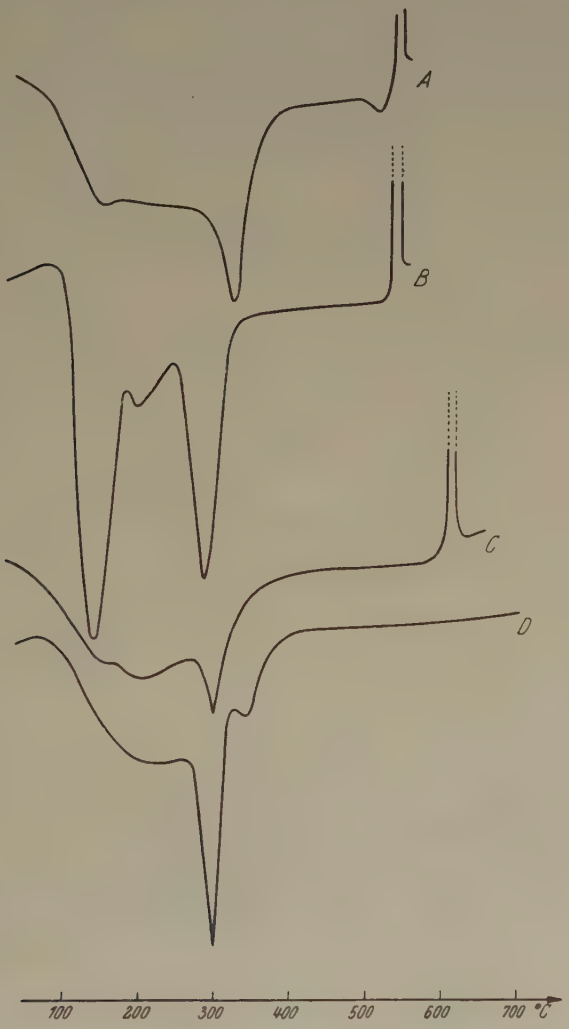


Abb. 2. DTA-Kurven: $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$; *A* Lithiumgermanat, *B* Natriumgermanat, *C* Kaliumgermanat, *D* Ammoniumgermanat. Auf der Ordinatenrichtung wird eine der Temperaturdifferenz proportionale Größe registriert. Die Nullinie der DTA-Kurven der verschiedenen Germanate ist willkürlich in der Ordinatenrichtung verschoben

lich erfolgende Wasserabgabe beim K-Germanat spiegelt sich in dem flachen Minimum der DTA-Kurve wider. Dagegen vollzieht sich die Wasserabgabe am Na-Germanat oberhalb 140° C in Übereinstimmung

mit dem seinerzeitigen Befund sehr viel rascher. Hier tritt noch ein Nebenminimum zwischen 140 und etwa 220° C auf. Ein viel weniger ausgeprägtes zusätzliches Minimum liegt ferner beim Li-Germanat (150°) vor. Wie bereits im Falle der Li- und Na-Verbindung bemerkt, deutet die Analyse auf einen Wasserüberschuß hin, so daß man hier neben Adsorptionswasser eine Aufteilung in bewegliches und festes Zeolithwasser annehmen muß. Das scharfe Minimum beim Ammoniumhydrogengermanat, dem noch ein kleines bei rund 350° C folgt, findet sich bemerkenswerterweise wieder bei rund 300° C vor. Die Zuordnung ist aber hier infolge der Abspaltung von Ammoniak schwieriger. Ein 4 Stdn. auf 230° C an Luft erhitztes Präparat zeigt im wesentlichen noch

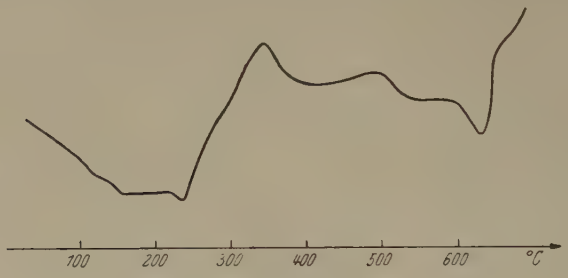


Abb. 3. Thalliumgermanat: DTA-Kurve

das unzersetzte Ammoniumgermanat; allerdings sieht man röntgenographisch bereits geringe Mengen an GeO_2 (SiO_2-Form). Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 300° C sind noch immer Reste des Zeolithgerüstes vorhanden. Beim Tl-Germanat zeichnet sich die allmähliche Abgabe des Kristallwassers wieder in dem breiten Minimum der DTA-Kurve bei rund 150° C ab, während ein zweites Minimum bei rund 240° C der Hydrogenwasserabspaltung zugeordnet werden kann.

In der Frage der Existenz einer Pentagermaniumsäure gibt es verschiedene Auffassungen. Da dieses Problem in ganz engem Zusammenhang mit den oben beschriebenen zeolithischen Germanaten steht, sei kurz darauf eingegangen. Dem bereits von *R. Schwarz* und *E. Huf*[12] gefundenen $Ge_5O_{11}^{2-}$-Ion, das nach diesen Autoren nur im pH-Bereich von 5,5 bis 8,4 beständig ist, wird von anderer Seite[13] die wichtigste Rolle im Lösungszustand des GeO_2 in wäßrigem Milieu beigemessen. So wird sogar behauptet, daß das im festen GeO_2 auftretende Restwasser von rund 3,3% nicht seine Erklärung durch Adsorption findet, sondern ein definiertes Hydrat, eben die Pentagermaniumsäure, darstellt. Demnach wäre nur die Rutilform des GeO_2 das echte Oxyd, während die lösliche

[12] *R. Schwarz* und *E. Huf*, Z. anorg. Chem. **203**, 188 (1931).
[13] *G. Carpéni*, J. chim. phys. **45**, 130 (1948).

Quarzform ein definiertes Hydrat sein sollte. Demgegenüber weisen *G. Brauer* und *H. Renner*[14] mittels tensiometrischer Analysen nach, daß ein solches Hydrat (also feste Pentagermaniumsäure) nicht existiert. *Carpéni* bringt diese von ihm postulierte Säure mit den entsprechenden Pentagermanaten in Verbindung, was nunmehr heißen würde, daß die dort angestellten Überlegungen — das gleiche gilt auch für den Lösungszustand von Germanaten in wäßrigem Milieu — nicht auf das $[Ge_5O_{11}]^{2-}$-Ion, sondern vielmehr auf den Komplex $[HGe_7O_{16}]^{3-}$ zu beziehen sind. An die Stelle des Gleichgewichtes[15]:

$$[Ge_5O_{11}]^{2-} + H_2O + 3\ OH^- \rightleftharpoons 5\ [GeO_3H]^-$$

tritt die von uns früher angegebene, an sich ganz ähnliche Reaktion:

$$[HGe_7O_{16}]^{3-} + H_2O + 11\ OH^- \rightleftharpoons 7\ [H_2GeO_4]^{2-}.$$

Die Existenz der Ionen $[H_2GeO_4]^{2-}$ geht aus den Verbindungen SrH_2GeO_4 und $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$ hervor[16]. Eine DTA-Kurve der letztgenannten Verbindung ist aus Abb. 4 ersichtlich. Man erkennt zwei stark endotherme Reaktionen bei 115° C — Abgabe des Hydratwassers — und bei 140° C — Abgabe des Hydrogenwassers.

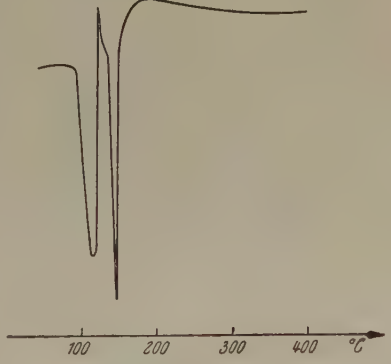


Abb. 4. $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$: DTA-Kurve

Nach diesem Sachverhalt, nämlich daß der Komplex $[HGe_7O_{16}]^{3-}$ zur Stabilisierung genügend großer Kationen bedarf, ist es nicht sehr wahrscheinlich, diese Säure selbst in freiem Zustand fassen zu können. Bei der Stabilisierung durch die Kationen (Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Ag, Tl) kommt es dann zwangsläufig zur Freisetzung der OH^--Ionen.

Die Möglichkeit eines Einbaues von H_3O^+-Ionen gemäß dem kürzlich von *F. Halla*[17] angeführten Beispiel des K-Jarosits, in welchem ein Austausch von K^+- durch H_3O^+-Ionen angenommen wird, läßt jedoch eine endgültige Entscheidung noch offen. Allerdings liegen im Falle des Jarosits noch andere Kationen mit vor.

[14] *G. Brauer* und *H. Renner*, Z. anorg. Chem. **278**, 108 (1955).
[15] *P. Souchay*, Bull. soc. chim. France **20**, 397 (1953).
[16] *H. Nowotny* und *G. Székely*, Mh. Chem. **83**, 568 (1952).
[17] *F. Halla*, Naturwiss. **43**, 80 (1956).

Über den Methoxyl- und Methylglucuronsäuregehalt des Buchenholzes

Von

Anton Wacek und Christian Aas*

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 26. Juli 1956)

Es wird die Haftfestigkeit des Methoxyls im Buchenholz bei verschiedenen Behandlungen untersucht und mit der im Fichtenholz verglichen. Während der mit 5%iger Natronlauge in Lösung gegangene Methoxylanteil (1,15%) zirka dreimal so groß ist wie beim Fichtenholz, ist das in den Entgummierungsmutterlaugen befindliche abgespaltene Methoxyl (0,14%) praktisch gleich. Bei Kochung mit 20%iger Lauge ist der Methoxylverlust bei Buchenholz 1,48%, als Methanol liegen in den Mutterlaugen 0,32% vor. Danach würde sich ein Gehalt von Buchenholz an Methyluronsäure von 2,15% ergeben, gegenüber dem für Fichtenholz von 2,47%.

Vor kurzem haben wir eine ausführliche Untersuchung über das Methoxyl des Fichtenholzes und seine Haftfestigkeit bei verschiedenen Behandlungen durchgeführt[1]. Bei Einwirkung von 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur wurden 0,175% Methoxyl des atro Holzes (als Methanol) in den alkalischen Mutterlaugen gefunden, bei Einwirkung siedender 20%iger Lauge 0,368%, also etwas mehr als das Doppelte. Bei 3-Methylglucose mit einem Methoxylgehalt von 15,94%, die als Modellsubstanz für ein methyliertes Kohlehydrat in gleicher Weise behandelt wurde, waren die entsprechenden Zahlen 6,67% und 16,06%. Das Methoxyl des Zuckers verhält sich also ganz ähnlich wie dieses leicht hydrolysierbare des Holzes, wobei beim Zucker bei der Behandlung in der Hitze eine quantitative Abspaltung stattgefunden hatte. Aromati-

* Ausführlichere Angaben finden sich in der Diplomarbeit von *Christian Aas*, Technische Hochschule Graz (1955).

[1] *A. Wacek, F. Zeisler* und *P. Riegelmayer*, Mh. Chem. 85, 499 (1954).

sches Methoxyl war gegen Alkalien viel resistenter und wurde nur spurenweise angegriffen. Bei nativem Lignin *(Brauns)* und dem Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol *(Freudenberg)*, bei dem wohl nur aromatisches Methoxyl anzunehmen ist, waren geringe Mengen Methanol in den Mutterlaugen zu finden. Die mit heißer Lauge abgespaltenen 0,368% des Fichtenholzmethoxyls dürften also einen Maximalwert für Methoxyl, dessen Stabilität dem der 3-Methylglucose entspricht, darstellen. Er könnte höchstens für aliphatisches Methoxyl etwas zu hoch sein, wenn vielleicht auch geringe Mengen aromatisches Methoxyl beteiligt sind.

Buchenholz enthält bekanntlich einen wesentlich größeren Anteil Hemicellulosen. Von dem von uns benützten Fichtenholzpulver (mit Benzol-Alkohol entharzt) gingen bei viermaliger Entgummierung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur rund 9% in Lösung, bei ebenso behandeltem Buchenholzmehl rund 28%.

Soweit bisher aliphatisches Methoxyl in Holzbestandteilen sichergestellt werden konnte, gehört es einer in Stellung 4 methylierten Glucoronsäure an. Diese wurde in verschiedenen Hölzern, mit Pentosekomplexen verknüpft, gefunden[2]. *E. Hägglund, H. Richtzenhain* und *E. Dryselius*[3] haben auch aus Hydrolysaten von Fichtenholzholocellulose, die sie mit Natriumchlorit isolierten, sowie auch aus Fichtenholzhydrolysaten selbst, chromatographisch eine methoxylhaltige Fraktion isoliert. Sie vermuten, daß es sich dabei um eine methoxylhaltige Uronsäure handelt.

Der dreimal größere Hemicellulosenanteil des Buchenholzes könnte eine größere Menge Methyluronsäure vermuten lassen und wir untersuchten aus diesem Grunde die Haftfestigkeit des Methoxyls in diesem Hartholz in der beim Fichtenholz beschriebenen Weise.

Der aus dem Holzmehl durch 4malige, je 48stündige Behandlung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur in Lösung gegangene Methoxylanteil (Methoxylverlust), der bei Fichtenholz 0,4% (auf ursprüngliches atro Holzmehl gerechnet) betrug, ist beim Buchenholz tatsächlich wesentlich höher, und zwar 1,15%. Die Bestimmung des in den Entgummierungsmutterlaugen befindlichen abgespaltenen Methoxyls ergab aber die überraschende Tatsache, daß diese Menge praktisch gleich war wie im Fichtenholz, sogar eine Spur geringer, nämlich 0,14% (Fichtenholz 0,175%).

Bei Kochung mit 20%iger Lauge war der Methoxylverlust bei Buchenholz 1,48%. Als Methanol wurden in den Mutterlaugen 0,32% gefunden.

[2] *M. O'Dwyer*, Biochemic. J. **33**, 713 (1939); **34**, 149 (1940). — *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*, J. Chem. Soc. London **1952**, 1750, 3389, 3598. - *C. M. Stewart* und *D. H. Foster*, Nature **171**, 792 (1953); Austral. J. Chem. **6**, 431 (1953). — *G. O. Aspinall, E. L. Hirst* und *R. S. Mahomed*, J. Chem. Soc. London **1954**, 1734. — *A. R. N. Gorrod* und *J. K. N. Jones*, J. Chem. Soc. London **1954**, 2522.

[3] Chem. Ber. **89**, 375 (1956).

Bei Modellsubstanzen wurden unter diesen Bedingungen[1] vom Gesamtmethoxyl der 3-Methylglucose mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur rund 42%, bei Kochung mit 20%iger Lauge 100% als Methanol in den Mutterlaugen gefunden, bei Substanzen mit aromatischem Methoxyl wurden Spuren bis höchstens einige Prozent als Methanol wiedergefunden, der Unterschied ist also sehr groß.

Eine zweimalige Behandlung des mit 5%iger Natronlauge extrahierten Buchenholzmehles mit 24%iger Kalilauge durch 24 Stdn. verursacht nur mehr eine geringe Veränderung. Es geht bei jeder Behandlung noch etwas Substanz in Lösung, im ganzen etwa 5%, und ebenso steigt der Methoxylverlust noch um 0,2% an, bleibt aber schon nach der ersten Behandlung konstant.

Ein Arbeiten in Stickstoffatmosphäre hat praktisch keinen Einfluß (siehe Tabelle 1, E und F).

Methanol war in den Mutterlaugen der Behandlung mit 24%iger Kalilauge nur mehr in Spuren (einige tausendstel Prozent) vorhanden.

Leider steht uns bisher reine 4-Methylglucuronsäure zum Vergleich nicht zur Verfügung. Wenn in dieser die Stabilität der Methoxylgruppe aber nicht eine ganz wesentlich größere ist wie in der 3-Methylglucose, was nicht sehr wahrscheinlich ist, dann würden die in der Hitze mit Lauge abgespaltenen 0,32% Methoxyl einen Maximalwert für den Gehalt des Buchenholzes für an Uronsäure gebundenes Methoxyl darstellen. Der Methoxylgehalt einer Methyluronsäure beträgt 14,9%. Danach würde sich ein Gehalt von Buchenholz an Methyluronsäure von 2,15% ergeben. Für Fichtenholz wäre der entsprechende Wert 2,47%.

Es wurde dann auch eine zweimalige saure Vorhydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure durch je 48 Stdn. bei Zimmertemperatur vorgenommen. Nach den Untersuchungen von *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*[4] geht die Uronsäurefraktion zum weitaus größten Teil zu Beginn einer Hydrolyse in Lösung, so daß angenommen werden kann, daß auch methylierte Uronsäuren dabei extrahiert werden.

Vom Buchenholzmehl wurden bei dieser Behandlung ebenfalls rund 25% gelöst, der Methanolgehalt der Hydrolysatlaugen war aber minimal. Er betrug (auf atro Ausgangsmaterial gerechnet) nach einer Hydrolyse 0,01%, nach der zweiten 0,05%. Die unerwarteterweise viel größere Resistenz von Zuckermethoxyl gegen saure Behandlung macht dies verständlich, da auch bei 3-Methylglucose[1] unter den viel energischeren Bedingungen der *Klason*schen Ligninbestimmung nur rund $^1/_7$ des Methoxyls als Methanol abgespalten wurde, gegen 100% mit heißer Lauge. Für eine Berechnung des Gehaltes an methylierter Uronsäure haben wir, besonders da auch aromatisches Methoxyl bei saurer Behand-

[4] J. Chem. Soc. London **1952**, 2750.

Tabelle 1

Art der Behandlung des Holzes	Holzrückstand in %	Im Rückstand			Auf 100 g Ausgangsholz berechnet			Methoxylverlust in g auf 100 g A berechnet	
		% $-OCH_3$	% Lignin	$-OCH_3$ im Lignin %	$-OCH_3$	Lignin	g $-OCH_3$ im Lignin	bei der Behandlung mit Alkali	bei der Ligninbestimmung
a	b	c	d	e	f	g	h	i (6,21—f)	j (f—h)
A. Ausgangsholz „A"	100	6,21	22,25	19,72	6,21	22,25	4,39	—	1,82
B. Entgummiert mit 5% NaOH	72,10	7,02	26,16	20,54	5,06	18,86	3,88	1,15	1,18
C. Entgummiertes Holz, behandelt mit 24% KOH im Becherglas	69,26	6,98	27,23	20,04	4,84	18,87	3,78	1,37	1,06
D. Behandlung C wiederholt ...	66,80	7,27	27,82	21,27	4,86	18,56	3,95	1,35	0,91
E. Entgummiertes Holz, behandelt mit 24% KOH unter N_2, 24 Stdn.	68,55	6,95	26,70	20,04	4,76	18,28	3,66	1,45	1,10
F. Behandlung E wiederholt ...	67,01	7,32	28,59	20,21	4,91	19,16	3,87	1,30	1,04
								bei der Vorhydrolyse	
G. Hydrolyse mit 5% H_2SO_4 ..	82,68	6,82	24,50	20,63	5,64	20,26	4,18	0,57	1,46
H. Behandlung G wiederholt ...	74,71	7,07	28,21	20,08	5,28	21,08	4,23	0,93	1,05

Die Methoxylbestimmungen des Holzes, der Holzrückstände und der Lignine wurden nach *Vieböck-Schwappach* durchgeführt.

Die etwas schwankenden Werte für den Ligningehalt der Proben C, D, E und F sind darauf zurückzuführen, daß nach der energischen alkalischen Behandlung das Lignin schleimig und sehr schwer filtrierbar erhalten wird.

lung sich weniger stabil erwies, diese Ergebnisse nicht herangezogen. Sie sind zwar nur wenig höher als $^1/_7$ des bei Abspaltung mit heißer Lauge erhaltenen Resultates, doch scheint uns die saure Hydrolyse für diesen Zweck weniger spezifisch zu sein.

Auf jeden Fall ist, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, die im „Lignin" des Holzes und der verschiedenen Holzrückstände wiedergefundene Methoxylmenge wesentlich kleiner als die ursprünglich im Ausgangsmaterial vorhandene. Der Methoxylverlust ist auch beim Buchenholz nur teilweise durch abgespaltenen Methylalkohol erklärt. Auch wenn man nach den Untersuchungen von *G. Gran*[5] den Methoxylgehalt des Ausgangsmaterials als zu hoch annimmt, da durch die Kohlehydrate bei der Bestimmung nach *Zeisel* etwas Methoxyl vorgetäuscht wird, so verbleibt ein beträchtlicher Rest. Dieser muß an gelöste Verbindungen gebunden und viel schwerer hydrolysierbar sein, als das Methoxyl der 3-Methylglucose. Durch Vergleich mit weiteren Modellsubstanzen hoffen wir hier noch nähere Aussagen machen zu können.

Experimenteller Teil

Bezüglich der experimentellen Durchführung sei im allgemeinen auf die Arbeit mit Fichtenholz verwiesen[1]. Es folgen hier nur Angaben über dort nicht oder in anderer Weise ausgeführte Versuche. Dies betrifft vor allem die

Ligninbestimmung

Da bei Laubhölzern die Einhaltung bestimmter enger Grenzen bei der Ligninbestimmung[6] von besonderer Bedeutung ist und auch die Säurekonzentration nicht zu hoch sein darf, gingen wir genau nach der Vorschrift von *K. Storch* und *O. Müller*[7] vor, die sich eingehend mit der Analyse des Buchenholzes beschäftigten. Die saure

Vorhydrolyse

wurde in der Weise vorgenommen, daß das Holzmehl (6 g atro) mit 360 ml 5%iger Schwefelsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt und dann 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen wurde.

Nach Filtration über eine Glassinternutsche unter schwachem Absaugen wurde noch 2mal mit je 25 ml Wasser gewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde auf 500 ml in einem Meßkolben aufgefüllt und 50 ml für die Methanolbestimmung verwendet. Der Rückstand wurde schließlich noch mit wenig 1%iger Natronlauge und 1%iger Essigsäure und dann mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Methanolbestimmung

Diese wurde in der von *R. Skrabal*[8] angegebenen Apparatur nach der Methode von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*[9] ausgeführt. Wir konnten die

[5] Svensk Papperst. **56**, 179 (1953).
[6] *K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 (1940).
[7] Cellulosechem. **19**, 28 (1941).
[8] Z. analyt. Chem. **119**, 222 (1940).
[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 693 (1925); **59**, 679 (1926).

Apparatur dadurch vereinfachen, daß wir den Stickstoffstrom vor Einleitung in das Veresterungsgefäß durch eine Gaswaschflasche mit unten angebrachter Glasfritte in sehr fein verteilter Form durch eine alkalische Pyrogallollösung leiteten und eine ebensolche vor den Absorptionsgefäßen *A*, *B* und *C* zur Waschung des Methylnitrits mit Hydrogencarbonatlösung verwendeten, wodurch man in praktischen Grenzen von der Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes unabhängig wird und den Strömungsmesser weglassen kann. Die Anordnung ist aus Abb. 1 zu ersehen, in der die Wäscher mit W_1 und W_2 bezeichnet sind. Die Durchführung der Analyse erfolgt ansonsten wie von

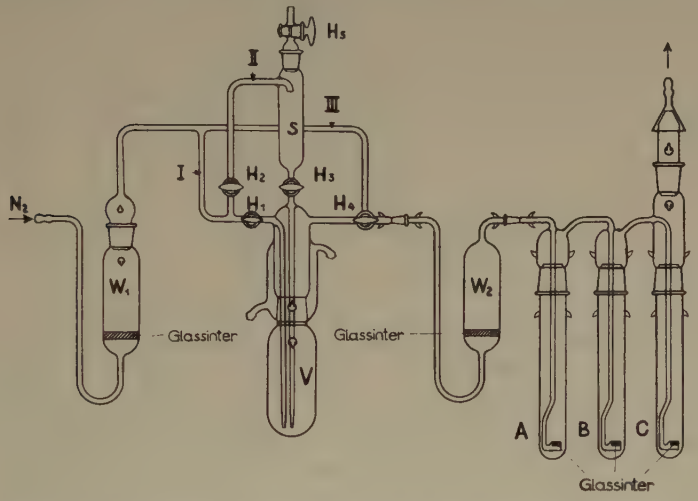


Abb. 1. Der Gesamtfassungsraum der Gefäße entsprach im allgemeinen den Angaben von *R. Skrabal*. W_1 und W_2 = 230 ccm (40 mm ⌀), V = 100 ccm, S = 40 ccm und A, B und C je 80 ccm. In V wurden zur Bestimmung 25 g $NaNO_2$ + 10 ml Wasser eingefüllt, in A und B je 2 g, in C 1 g Kaliumjodid und in alle 3 Absorptionsgefäße je 40 ml 0,5 n Schwefelsäure. Das Ansäuern der Nitritlösung erfolgt im Verlauf einer $^1/_2$ Std. mit 15 ml Eisessig

R. Skrabal angegeben (bzw. sinngemäß nach der für die mittlerweile entwickelte Mikroapparatur[10] gegebenen genauen Vorschrift). Eine Analyse erfordert 4 bis 5 Stdn., vor allem, weil die mehrfache sorgfältige Durchspülung der bei dieser Apparatur verhältnismäßig großen toten Gasräume viel Zeit benötigt. Die Anwendung der Mikroapparatur bedeutet eine enorme Zeitersparnis. Trotzdem haben wir bei vielen Versuchen der vorliegenden Arbeit diese nicht verwendet, da das Veresterungsgefäß der Mikroapparatur nur für die Untersuchung von etwa 3 ml Flüssigkeit eingerichtet war. Da es sich in unserem Falle, wo ein Großteil der Versuche im präparativen Maßstabe durchgeführt wurde, um die Bestimmung des absoluten Gehaltes weniger Milligramme von Methanol in etlichen 100 oder 1000 ml Mutterlaugen handelt, wäre bei Verwendung einer so kleinen aliquoten Menge jeder Fehler zu sehr vergrößert worden. Am günstigsten dürfte es sein, sich zu diesem Zweck ein zur Mikroapparatur passendes Veresterungsgefäß mit größerem Fassungsraum anfertigen zu lassen. Wo es sich um kleinere Mengen Mutterlaugen

[10] *A. Wacek* und *F. Zeisler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 29.

handelt, wie insbesondere bei der Behandlung von Modellsubstanzen oder isolierten Ligninpräparaten, ist wegen der Zeit- und Materialersparnis die Mikroapparatur jedenfalls zu empfehlen.

Die Entgummierung

12 g atro mit Benzol-Alkohol entharztes Buchenholzmehl wurden mit 360 ml 5%iger Natronlauge versetzt und unter zeitweiligem Umrühren 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Der Vorgang wurde 4mal wiederholt. Bei den ersten drei Chargen wurden am Ende der Behandlung je zirka 350 ml abdekantiert, in einem Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt und 50 ml davon für die Methanolbestimmung verwendet. Der Rückstand wurde jeweils mit der frischen Lauge versetzt. Bei der vierten, letzten Behandlung wurde der Rückstand noch 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen, das Waschwasser zur Mutterlauge gefügt und dann auf 500 ml aufgefüllt. Der Methanolgehalt (berechnet als g Methoxyl auf 100 g atro Holz) der einzelnen Mutterlaugen war folgender:

1.	Ansatz	0,1087 g
2.	„	0,0180 „
3.	„	0,0090 „
4.	„	0,0053 „
	Summe	0,1410 g

Der entgummierte Rückstand wurde für die weiteren analytischen Untersuchungen noch mit verd. Essigsäure und heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Behandlung mit heißer Lauge bzw. mit 24%iger Kalilauge wurde der Rückstand über eine Glassinternutsche (Schott 17 G 2) abfiltriert und, wie bei der Entgummierung angegeben, gewaschen und getrocknet.

Die Arbeit wurde teilweise mit Mitteln, die von der österreichischen Gesellschaft für Holzforschung zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Notiz zur chemischen Reaktionskinetik

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

(Eingelangt am 6. Juli 1956)

Ein besonderer Anlaß führte mich letzthin zu Sammlung und kritischer Durchsicht von Reaktionsmechanismen betreffend Umsetzungen in homogenem, wäßrigem, unbelichtetem System, wie solche etwa innerhalb der letzten eineinhalb Dezennien zum Verständnis kinetischer Ergebnisse vorgeschlagen worden sind.

Die zahlreichen unrichtigen bzw. unmöglichen Fassungen zu nennen und im einzelnen zu diskutieren, möchte ich gerne vermeiden; bei weitem wesentlicher erscheint es mir, eine Forderung in Erinnerung zu rufen, die jede brauchbare Formulierung erfüllen muß:

Es muß im Wege geeigneter Koeffizientenwahl stets möglich sein, die den betreffenden Mechanismus zusammensetzenden Reaktionslinien dahin additiv zusammenzufassen, daß die betreffende Bruttoreaktion resultiert, allenfalls begleitet von anderweitigen gleichzeitigen — in ihrer Bruttoformulierung radikalfreien[1] — Umsetzungen.

Vielfach fand ich in der Literatur Nichtbeachtung dieser notwendigen Forderung.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Für Umsetzungen im Gleichgewicht entfällt diese Einschränkung.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Himpan, J. Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische 646

Schurz, J., und **H. Streitzig.** Untersuchungen an Carboxymethylcellulose. II. 632

Skrabal, A. Von den Größen der chemischen Kinetik 613

Wittmann, A., und **H. Nowotny.** Über zeolithische Germanate mit 1-wertigen Kationen 654

Organische Chemie und Biochemie

Kratzl, K., und **G. Hofbauer.** Über den alkalischen Abbau von Ligninsulfosäuren aus Freudenbergs DHP und Brauns Nativ-Lignin 617

Prey, V., und **A. Kabil.** Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. I. 625

Wacek, A., und **Ch. Aas.** Über den Methoxyl- und Methylglucuronsäuregehalt des Buchenholzes 662

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Soeben erschien:

Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen. Von Dr. techn. **Franz Ritter,** Dozent der Montanistischen Hochschule Leoben-Linz. IV, 232 Seiten. Gr.-8°. 1956. Ganzleinen S 210.—, DM 35.—, sfr. 35.90, $ 8.35

Vor fast 20 Jahren wurden vom gleichen Verfasser zum ersten Male die Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe bearbeitet, die durch ihre handliche Form und die Fülle der Angaben über das Korrosionsverhalten der Metalle zum unentbehrlichen Ratgeber im Laboratorium und in den Betrieben wurden. Aus Kreisen der Wissenschaft und Technik wurde vielfach der Wunsch geäußert, auch das Korrosionsverhalten der nichtmetallischen Werkstoffe in der gleichen Tabellenform — geordnet nach angreifenden Stoffen — darzulegen. Wieder werden mehrere hundert angreifende Stoffe berücksichtigt und wird das Verhalten gegenüber nichtmetallischen Werkstoffen, wie Glas, Baustoffen und Holz bis zu den modernen Kunststoffen, behandelt.
Der Benützer dieser Korrosionstabellen erspart sich die mühevolle Arbeit des Zusammentragens der benötigten Unterlagen aus den oft schwer beschaffbaren Literaturhinweisen. Er findet Rat und Anregung auch in vielen Fällen, in denen bisher nur die Benützung von Metallen in Betracht gezogen wurde.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

DEC 1956
FILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe

Von

Dr. phil. **Herbert M. Ulrich**

Behördlich befugter und beeideter Zivilingenieur für technische Chemie
Lehrbeauftragter für Textilchemie und chemische Textiltechnologie
an der Technischen Hochschule Wien

In vier Bänden

Soeben erschien:

Zweiter Band

Chemismus, Eigenschaften und Einsatz der textilen (nicht veränderten) Faserstoffe und ihre Prüfung

Mit 113 Textabbildungen. XXVII, 744 Seiten. Gr.-8°. 1956
Ganzleinen S 660.—, DM 110.—, sfr. 112.70, $ 26.20

Bei Subskription auf das Gesamtwerk:
Ganzleinen S 528.—, DM 88.—, sfr. 90.30, $ 21.—

Wohl gibt es eine reichhaltige Literatur über bestimmte Textilfasertypen und damit zusammenhängende Einzelprobleme. Eine Gesamtdarstellung aller textil bearbeitbaren Fasern und Materialien, einschließlich der vielen neuen synthetischen Fasern, hat aber bisher gefehlt. Dieser Aufgabe ist der zweite Band des Handbuches gewidmet, der alle in Frage kommenden Textilfasern und deren Untersuchung in nicht geschädigtem und chemisch unverändertem Zustand behandelt. (Die Faserschädigungen sind einem späteren Band vorbehalten.) Es wurden daher nicht nur die gesamten natürlichen und Chemiefaserstoffe, sondern auch Gummifäden, leonische Gespinste, Gesteinsfasern u. a. in die Darstellung einbezogen. Ganz besonders wurden die neueren synthetischen Fasern berücksichtigt. Die zum Verständnis der Vorgänge an Fasern notwendigen chemischen und chemisch-physikalischen Grundbegriffe werden jeweils an geeigneter Stelle erörtert. Der Autor geht auf die Bedeutung und Verwendungsmöglichkeiten der einzelnen Fasertypen ein und bringt Vergleiche, die für den Praktiker von Interesse sind. Viele Literaturzitate gewähren Zugang zur Spezialliteratur. Auch für diesen Band ist die knappe und rationelle Darstellungsweise des Verfassers charakteristisch, die dem Benützer eine rasche Orientierung über bestimmte Fragen erlaubt.

Früher erschien:

Erster Band: **Vorarbeiten und allgemeine Methoden. Feuchtigkeitsbestimmung. Qualitative und quantitative Faseranalyse. Anhang: Röntgenographische Faseruntersuchung.** Mit 69 Textabbildungen. XVIII, 330 Seiten. Gr.-8°. 1954.
Ganzleinen S 324.—, DM 54.—, sfr. 55.30, $ 12.85

Bei Subskription auf das Gesamtwerk:
Ganzleinen S 258.—, DM 43.—, sfr. 44.10, $ 10.25

In der Folge werden erscheinen:

Dritter Band: **Ermittlung und Bestimmung der Faserfremdkörper. Untersuchung physikalisch oder chemisch veränderter Fasern (Sonderausrüstungen). Nachweis und Bestimmung von Kunststoffen auf der Faser.**

Vierter Band: **Bestimmung und Untersuchung der Faserschädigungen und der Faserfehler. Mikromethoden für die faseranalytische Untersuchung. Standardisierung (Normung) von chemischen Textilprüfmethoden. Einiges über Etikettierung (Qualitätsmarken, Gütezeichen).**

Jeder Band ist in sich abgeschlossen und einzeln käuflich

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria